

TECHNICKÁ UNIVERZITA VO ZVOLENE
FAKULTA ENVIRONMENTÁLNEJ A VÝROBNEJ TECHNIKY
Katedra environmentálnej techniky



Medzinárodný seminár

NOVÉ TRENDY
V TECHNIKE OCHRANY OVZDUŠIA
2010



16. jún 2010

Zvolen, Slovenská republika

ISBN 978-80-228-2117-9



Odborný garant seminára / Scientific guarantor

doc. Ing. Jozef Černecký, CSc.

Katedra environmentálnej techniky, Zvolen, Slovenská republika

Organizačný garant seminára / Organizational guarantor:

Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Katedra environmentálnej techniky, Zvolen, Slovenská republika

Vedecký výbor seminára / International Scientific Committee of the Section

Peciar Marian, prof. Ing. PhD. – Slovenská republika

Beľchinskaya Larissa, prof. Dr. Tech. Sci – Russian Federation

Hostin Stanislav, doc. Ing. PhD. – Slovenská republika

Janoško Ivan, doc. Ing. CSc. – Slovenská republika

Odborné zameranie seminára

Seminár NOVÉ TRENDY V TECHNIKE OCHRANY OVZDUŠIA 2010 je zameraný na technológie a zariadenia slúžiace na meranie, vyhodnocovanie a znižovanie emisií tuhých a plyných znečisťujúcich látok, ako aj na fyzikálne a fyzikálno-chemické princípy detekcie znečisťujúcich látok vo vonkajšom a pracovnom prostredí, v technologických zariadeniach a vybraných prevádzkach.

Main Topics of the Seminar

The NEW TRENDS IN THE AIR PROTECTION TECHNOLOGY 2010 seminar is aimed at the technologies and equipment for measurement, evaluation and emission minimizing of solid and gaseous pollutants as well as at the physical and physical-chemical principles of pollutant detection in the external environment and working environments, in technological equipments and selected plants.

Organizačný výbor seminára / Management Comitee of the Seminar

Ing. Zuzana Brodnianská

Bc. Adriana Katriňáková

Ing. Viliam Mračna, CSc.

Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Ing. Katarína Plandorová

Recenzenti článkov:

Ing. Zuzana Brodnianská

doc. Ing. Jozef Černecký, CSc.

Ing. Ján Koniar, PhD.

Ing. Viliam Mračna, CSc.

Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Ing. Eva Ružinská, PhD.

Ing. Pavel Spodniak, PhD.



Obsah

Lenka BLINOVÁ – Anna MICHALÍKOVÁ

NÁVRH POSTUPU VÝROBY BIOETANOLU PRE ŠKOLSKÉ LABORATÓRNE ÚČELY 5

Jozef ČERNECKÝ – Katarína PLANDOROVÁ – Ondrej KRUŽLIAK

VPLYV PRIETOKOVÉHO MNOŽSTVA VZDUCHU NA ROZLOŽENIE STATICKÝCH TLAKOV V MODELI CYKLÓNA 14

Jozef ČERNECKÝ – Jozef SILÁČI – Ján KONIAR

MERANIE EMISÍI PLYNNÝCH ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK PRI SPAĽOVANÍ DENDROMASY 19

Marián ČERY – Ivan JANOŠKO

EMISSION PRODUCED BY THE COMBUSTION OF ODOR SUBSTANCES IN THERMOOXIDATIVE DEVICE 24

Jozef FIALA – Tomáš BOLEMAN – Kristína GERULOVÁ

OBNOVITELNÉ ZDROJE ENERGIE AKO NÁSTROJ ZNIŽOVANIA EMISÍI CO₂ V OVZDUŠÍ 32

Stanislav HOSTIN

VYUŽITIE OZONIZÁCIE PRE REDUKCIU EMISÍI PRCHAVÝCH LÁTOK DO OVZDUŠIA 41

Dušan JANDAČKA

OVEROVANIE AEROQUAL 520 PRE MONITORING VO VONKAJŠOM PROSTREDÍ 48

Ján KONIAR – Jozef ČERNECKÝ – Zuzana BRODNIANSKÁ

MERANIE RÝCHLOSTÍ A PRIETOKOV VO VSTUPNEJ ČASTI VÍROVÉHO ODLUČOVAČA 56

Ivana KOPÁČIKOVÁ – Lenka BLINOVÁ – Maroš SOLDÁN – Jozef FIALA

VÝSKYT POLYAROMATICKÝCH UHLÉOVODÍKOV V OVZDUŠÍ A MOŽNOSTI ICH ELIMINÁCIE OZONIZÁCIU 62



Peter KOŠÍK – Iveta MARKOVÁ

PROBLEMATIKA KONTAMINÁCIE OVZDUŠIA ORTUŤOU 72

Veronika KUPKOVÁ – Maroš SOLDÁN

**POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY A ICH OSUD V ŽIVOTNOM
PROSTREDÍ** 77

Andrea NEUPAUEROVÁ

**MOŽNOSTI ŠTÚDIA KVALITY OVZDUŠIA V PROSTREDÍ
EXPERIMENTÁLNEHO MODELU** 84

Michal REJZEK

KONTINUÁLNI MĚŘENÍ EMISÍ METODOU IN-SITU 90

Eva RUŽINSKÁ

**NÁVRH MODELOVÉHO RIEŠENIA REDUKCIE EMISÍ NMVOC - RIZIKOVÝCH
LÁTKOV VZNIKAJÚCICH V PROCESOCH POVRCHOVÝCH ÚPRAV
MATERIÁLOV** 95

Maroš SIROTIK

**POTENCIÁLNY PRÍSPEVOK POŽIARMI OVPLYVNENÝCH PÔD
K ATMOSFÉRICKÉMU CO₂** 106

Maroš SOLDÁN - Zuzana SOLDÁNOVÁ

**KVANTIFIKÁCIA EMISÍ DO OVZDUŠIA V PODNIKU HOLCIM
SLOVENSKO A.S.** 113

Pavel SPODNIK

**ANALÝZA ČASTÍC JEMNEJ FRAKCIE V PROCESSE PÍLENIA DREVNÝCH
MATERIÁLOV** 117



NÁVRH POSTUPU VÝROBY BIOETANOLU PRE ŠKOLSKÉ LABORATÓRNE ÚČELY

PROCESS PROPOSAL OF BIOETHANOL PRODUCTION FOR SCHOOL LABORATORY USAGE

Lenka BLINOVÁ – Anna MICHALÍKOVÁ



„Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/
Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ“

ABSTRACT: The aim of the contribution is describe the proposal of system for bioethanol production by fermentation processes from lignocellulosic phytomass, which is solved within the project OPVaV-2008/2.2/01-SORO „Hybrid power source for technical and consulting laboratory for utilization and promotion of renewable energy“.

Key words: bioethanol, lignocellulosic phytomass, fermentation

ABSTRAKT: Cieľom príspevku je popísať návrh zariadenia na produkciu bioetanolu fermentačnými postupmi z lignocelulózovej fytomasy, ktorý sa rieši v rámci projektu OPVaV-2008/2.2/01-SORO „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“.

Kľúčové slová: bioetanol, lignocelulózová fytomasa, fermentácia

ÚVOD

Rozvoj automobilovej dopravy v posledných rokoch čoraz viac vyžaduje prehodnotenie doterajšieho prístupu ľudstva v oblasti využívania energie a energetických zdrojov. Využívanie biopalív v doprave má obrovský význam z viacerých dôvodov, ako je ochrana životného prostredia a možné dopady na klimatické pomery, znižujúce sa dostupné zásoby fosílnych palív, zníženie závislosti na dovoze ropy a pod. Na rozdiel od fosílnych palív (uhlie, ropa, zemný plyn) predstavujú biopalivá obnoviteľné a lokálne dostupné zdroje energie a ich spaľovaním nedochádza k vážnemu poškodzovaniu životného prostredia v podobe emisií skleníkových plynov. Pri používaní bioetanolu dochádza k zníženiu množstva CO a nespálených uhlíkovodíkov, hlavných zložiek smogu v emisiách, množstvo oxidov dusíka a fotochemických polutantov vo výfukových plynch je takisto menšie v porovnaní s obsahom v spalinách benzínu (REBROŠ, 2005). Pri spaľovaní tiež nevznikajú škodliviny obsahujúce síru (KLENOVČANOVÁ, 2006). Na druhej strane má využívanie biopalív aj radu nevýhod, akými sú negatívne pôsobenie na súčasti motorov (LAURIN, 2007, BŘEZINA), nižšia výhrevnosť, ktorá spôsobuje vyššiu spotrebu paliva, problémy pri skladovaní, problémy pri nízkych teplotách (štartovanie) atď. (BŘEZINA). Skutočnosť, že v prípade snahy o nahradenie väčšieho množstva klasických palív by takáto veľkovýroba v celosvetovom meradle predstavovala konkurenciu k produkcii potravín, čo sa však netýka výroby bioetanolu z lignocelulózovej biomasy (JANÍČEK, 2009). Práve tieto fakty týkajúce



sa ochrany životného prostredia sú dôvodom snahy o prechod na biopalivá, ktoré sú čistejšie, ekologickejšie a z pohľadu vyčerpatelnosti obnoviteľné.

VÝROBA BIOETANOLU

Za biopalivá považujeme všetky tuhé, kvapalné a plynné palivá vyrobené z organických látok (bioplyn, bio-ETBE, bioetanol, syntetické biopalivá, bionafta, biovodík a rastlinný olej) (JANÍČEK, 2009, JANDČKA, 2007). Vo všeobecnosti rozlišujeme biopalivá na biopalivá prvej generácie - vyrábané z poľnohospodárskych plodín (cukrová trstina, cukrová repa, kukurica, zemiaky, obilniny) a biopalivá druhej generácie - vyrábané z biomasy celoročných nepotravinárskych plodín (drewná biomasa, vysokorastúce trávnaté porasty), z lignocelulóзовých zvyškov a odpadov (drewné štiepky z konárov stromov, zvyšky úrody a nadbytočná poľnohospodárska slama). V súčasnosti rastie záujem o výrobu biopalív tretej generácie, ktoré sú vyrobené z rias (MIKULEC, 2009).

Suroviny na výrobu bioetanolu sa všeobecne rozdeľujú na cukornaté, škrobnaté a lignocelulóзовé. Hodnota ktorejkoľvek vstupnej suroviny pre fermentačný proces závisí od jednoduchosti, s akou je možné z nej získať sacharidy. Konverzia surovín s vysokým obsahom sacharidov na bioetanol je v porovnaní so škrobnatými a lignocelulóзовými surovinami oveľa jednoduchšia, pretože sacharidy môžu byť priamo fermentované liehovárnickými kvasinkami (CARDONA, 2007). K produkcii bioetanolu zo škrobnatých surovín je nevyhnutné k získaniu glukózového substrátu rozrušiť reťazce týchto sacharidov (hydrolýzou), ktoré môžu byť následne pomocou mikroorganizmov konvertované na bioetanol (LACHKÁ, 2006). Pri výrobe bioetanolu z lignocelulóзовej biomasy je nevyhnutným krokom jej predúprava (predhydrolyzačná úprava), kde sa odstránením lignínu a hydrolýzou hemicelulózy môže zvýšiť výťažok hydrolýzy. Hlavným cieľom predúpravy je narušenie štruktúry celulózy a hemicelulózy, najmä zväčšenie reaktívneho povrchu a veľkosti pórov, štiepenie reťazca celulózy v kryštalických oblastiach a oddelenie lignínu od polysacharidov fytoomasy (BLINOVÁ, 2009). Po predúprave nasleduje vlastná hydrolýza, pri ktorej sa celulóza štiepi na jednotlivé molekuly glukózy, a to buď enzymaticky použitím celulóзовého preparátu, alebo chemickou cestou účinkom sírovej alebo inej kyseliny. Hydrolýzou získaná zmes sacharidov je následne pomocou mikroorganizmov fermentovaná na etanol. Posledným krokom je izolácia etanolu z média, ktorá sa realizuje destiláciou, prípadne kombináciou destilácie a adsorpcie (ŠULÁK, 2008). Pred samotnú fermentáciu sa často zaraďuje ešte proces detoxikácie inhibítorov vznikajúcich v procese predúpravy a hydrolýzy, ako sú slabé organické kyseliny, deriváty furánu a fenolické látky.

PROJEKT HEZ

Projekt „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“ je obsahovo zameraný na progresívne technické možnosti využívania obnoviteľných druhov energie, čo úzko súvisí s problematikou trvalo udržateľného rozvoja a ochrany životného prostredia. Žiadateľom projektu je *Slovenská Technická Univerzita*, pričom samotný projekt bude realizovaný na Ústave bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva MTF STU so sídlom v Trnave.

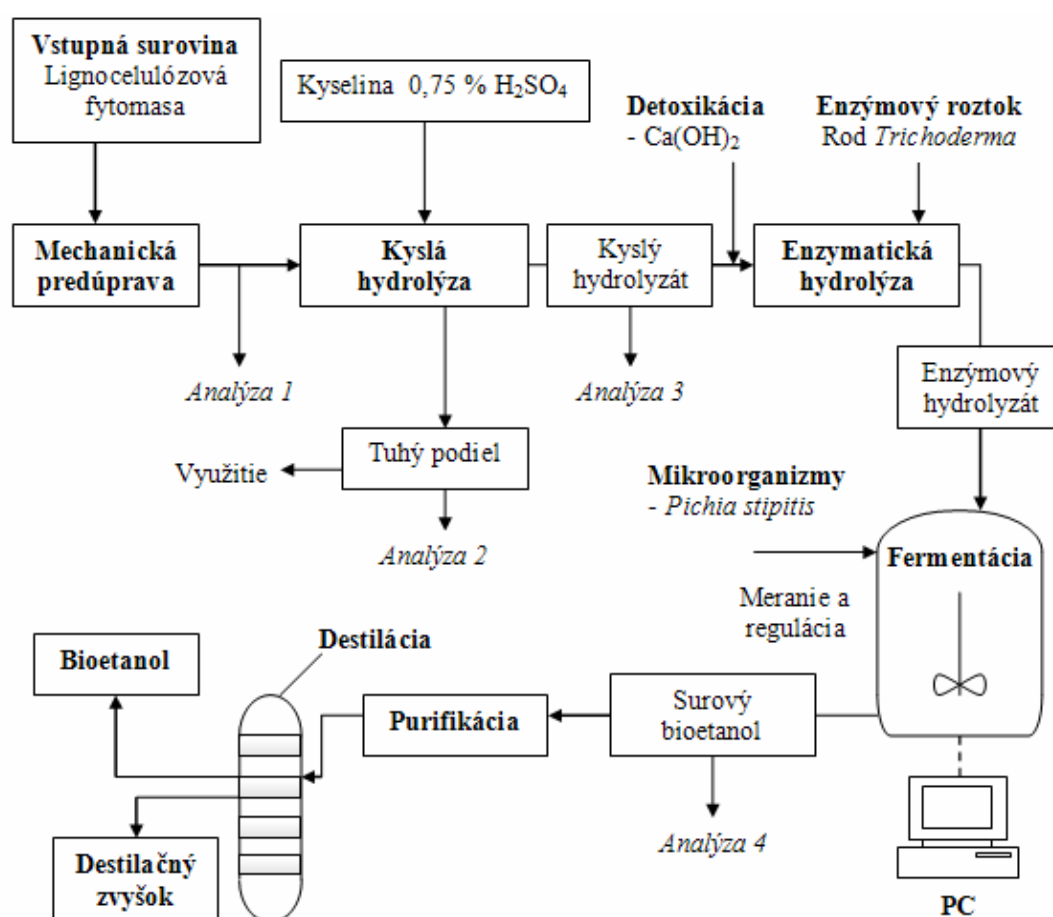


Strategickým cieľom projektu je zhotovenie prototypu hybridného zdroja na báze OZE (hydropotenciál, slnečná energia, bioplyn a bioetanol z biomasy) pre dlhodobé testovanie a propagáciu. Projekt HEZ je rozvrhnutý do štyroch špecifických cieľov, z ktorých každý cieľ obsahuje dve aktivity. Jedným z cieľov je „Zhotovenie a testovanie zariadenia na produkciu bioetanolu z lignocelulózovej biomasy na výrobu elektrickej a tepelnej energie pomocou kogeneračnej jednotky“. Tento cieľ zahŕňa dve hlavné aktivity:

- Zhotovenie zariadenia na výrobu etanolu z biomasy pre získanie energií pomocou kogeneračnej jednotky,
- Testovanie a propagácia bioetanolového zariadenia ako segmentu HEZ.

Návrh fermentačného postupu

Návrh fermentačného postupu výroby bioetanolu (Obr. 1) je súčasťou riešenia projektu HEZ a to v súvislosti so špecifickým cieľom „Zhotovenie a testovanie zariadenia na produkciu bioetanolu z lignocelulózovej biomasy na výrobu elektrickej a tepelnej energie pomocou kogeneračnej jednotky“.



Obr. 1 Schéma návrhu postupu výroby bioetanolu pre laboratórne účely



Charakteristika vstupnej suroviny

Ako vstupná surovina sa navrhuje používať lignocelulózovú biomasu (konáre, odrezky, slama), ktorá vzniká ako odpad v *Botanickej záhrade MTF v Trnave*, ktorá je súčasťou areálu Materiálovotechnologickej fakulty na Bottovej ulici. Kľúčovým faktorom, ktorý môže výrazne ovplyvniť výťažok bioetanolu je štruktúrne a chemické zloženie lignocelulózových materiálov, ktoré je vzhľadom k rôznym genetickým a environmentálnym vplyvom vysoko variabilné. Za najvhodnejšie suroviny z hľadiska biologickej rozložiteľnosti celulózy sú teda substráty, ktoré obsahujú čo najmenej lignínu a čo najviac celulózy. Vo všeobecnosti možno povedať, že mäkké drevo (ihličnany) obsahuje viac lignínu ako tvrdé drevo (listnaté dreviny). Zloženie lignocelulózovej biomasy výrazne ovplyvňuje efektivitu celého procesu, a preto je potrebné jej ďalšie spracovanie.

Predúprava vstupnej suroviny

Predhydrolyzačná úprava je prvým krokom pri výrobe bioetanolu z lignocelulózovej biomasy. Na tento účel sa využívajú rôzne metódy, ktoré sa delia na základe sily, účinkom ktorej nastáva degradácia lignocelulózovej štruktúry na fyzikálne, fyzikálno-chemické, chemické a biologické. Pre tento účel sa navrhuje kombinácia dvoch metód predúpravy. Ako prvý krok predúpravy sa navrhuje mechanické rozdrvenie biomasy, ktoré by však na rozklad nebolo postačujúce, preto by mala byť druhým krokom predúprava zriedenými kyselinami, ktorej účinnosť je veľmi vysoká, avšak ich použitie má aj radu nevýhod.

Mechanická predúprava

Samotná mechanická predúprava by mala byť realizovaná formou lámania, sekania, drvenia, alebo mletia. Výber samotnej techniky mechanickej predúpravy bude závisieť na charaktere vstupnej suroviny, avšak pravdepodobne najúčinnějšía bude ich kombinácia. Na tento účel bude slúžiť zariadenie *drvič biomasy* (drvenie a lámanie vstupnej suroviny) a *homogenizátor* (zabezpečí dostatočné premiešanie biomasy).

Veľkosť častíc po lámaní sa pohybuje od 10-30 mm a po mletí a sekaní od 0,2-2 mm, pričom požadovaná veľkosť pre proces kyslej hydrolýzy je podľa literárnych zdrojov (ALVIRA, 2010) 1-3 mm, čo je dôležité aj pri stanovení lignínu, pričom na jeho stanovenie je nevyhnutné, aby vzorka neobsahovala častice väčšie ako 1 mm. Na mechanicky predupravenú biomasu sa následne navrhuje stanoviť veľkosť častíc pomocou sitovej analýzy (analýza 1). V prípade, že sa analýzou preukáže, že veľkosť častíc nie je na požadovanej úrovni, navrhuje sa ďalší stupeň mechanickej úpravy.

Predúprava zriedenými kyselinami

Na tento proces predúpravy, hydrolýzou zriedenými kyselinami, sa navrhuje použiť 0,75 % H_2SO_4 , kedy sa biomasa pri teplote 121 °C vystaví pôsobeniu kyseliny na dobu 60 minút. Pri takto zvolených parametroch sa podľa uvedenej literatúry (ALVIRA, 2010) môže dosiahnuť až 74 % výťažok sacharidov, čo by výrazne pozitívne ovplyvnilo priebeh enzymatickej hydrolýzy. Hlavnou výhodou použitia zriedených kyselín je vysoká konverzia xylánu na xylózu.

Pri procese predúpravy vzniká tuhý podiel, v ktorom sa navrhuje stanoviť (analýza 2):



- stanovenie sušiny (metóda LAP-001),
- stanovenie obsahu dusíkatých látok (Kjeldahlova metóda),
- stanovenie rozpustného lignínu (metóda LAP-004),
- stanovenie nerozpustného lignínu (metóda LAP-003).

Vo vzniknutom kyslom hydrolyzáte sa navrhuje stanoviť (analýza 3):

- stanovenie redukujúcich sacharidov (MILLER, 1959).

Detoxikácia

V priebehu kyslej hydrolyzy môžu vznikať okrem fermentovateľných sacharidov aj ďalšie nežiaduce vedľajšie produkty, ktoré na enzýmovú hydrolyzu a fermentačný proces pôsobia ako inhibítory. Na zabránenie inhibície enzýmov a mikroorganizmov je preto nevyhnutné ich odstránenie, alebo neutralizácia. Kvapalná frakcia sa za použitia alkalického činidla neutralizuje a následne sa upraví pH prídavkom H_2SO_4 . Ako alkalické činidlo je podľa literárnych zdrojov (PALMQVIST, 2000) lepšie ako NaOH použiť $Ca(OH)_2$ alebo amoniak.

Enzymatická hydrolyza

V ďalšom kroku sa uskutočňuje hydrolyza celulózy a hemicelulózy, čo vedie k ich premene na fermentovateľné sacharidy. Účinnosť reakcie závisí predovšetkým od koncentrácie substrátu, od množstva lignínu v substráte, od typu a koncentrácie enzýmov, od intenzity miešania, od hodnoty pH a teploty.

Podľa dostupnej literatúry (TAHERZADEH, 2007) z pomedzi veľkého množstva celuláz sa javia ako najlepšie kmene *Trichoderma reesei* a *Trichoderma viride*. Sú charakterizované vysokou stabilitou počas hydrolyzy a vysokou odolnosť voči inhibítorm. Na základe tohto sa preto navrhujú použiť v procese hydrolyzy práve enzýmy rodu *Trichoderma*. Obvyklé dávkovanie celulolytického prípravku je 5-35 FPU/g sušiny (TAHERZADEH, 2007). Ďalšou podmienkou je udržiavanie konštantnej teploty a pH. Enzymatická hydrolyza prebieha za relatívne miernych podmienok, pri teplote 40-50 °C a pH 4,5-5. Pre enzýmy rodu *Trichoderma* sa za optimálne podmienky považuje teplota 50 °C a pH 4,8 (DIENES, 2004). Pri zvýšenej teplote a pH môže dochádzať k denaturácii enzýmu. Preto je na začiatku procesu nevyhnutné zvolenie pH a udržiavanie teploty, ktoré budú odpovedať doporučeným hodnotám pre konkrétny enzým. Reaktor, v ktorom bude proces enzymatickej hydrolyzy prebiehať, by mal byť vybavený miešacím zariadením, aby sa zabezpečil lepší kontakt enzýmu so substrátom, inak by mohlo dôjsť k spomaleniu celého procesu a tým aj k menšiemu výťažku sacharidov.

Fermentácia hydrolyzátu

Nasledujúcim krokom je fermentácia. Výber mikroorganizmu závisí na mnohých faktoroch, z ktorých najhlavnejšie sú tolerancia mikroorganizmu voči bioetanolu, odolnosť voči inhibítorm a výťažnosť bioetanolu. Okrem samotných mikroorganizmov vplývajú na priebeh fermentácie aj iné faktory, z ktorých najdôležitejšie sú najmä teplota, hodnota pH, koncentrácia rozpusteného kyslíka, koncentrácia a aktivita kvasiniek, prítomnosť kontaminácie a koncentrácia vznikajúceho bioetanolu.

Pre samotný fermentačný proces sa navrhujú použiť kvasinky *Pichia stipitis*, ktoré sa s pomedzi xylózu fermentujúcich mikroorganizmov javia najvhodnejšie. Tento druh kvasiniek



produkuje bioetanol zo širokého spektra sacharidov ako sú glukóza, galaktóza, manóza, xylóza a celobióza. Pri fermentácii pentóz dosahujú vysoký výťažok bioetanolu a ich použitie vedie k odstráneniu niektorých toxínov z média a k zvýšeniu odolnosti voči mikrobiálnej kontaminácii. Pre rôzne kmene *Pichia stipitis* je potrebné zistiť špecifické požiadavky na množstvo a intenzitu aerácie. Hodnota pH je dôležitá na rast mikroorganizmov, pričom optimálne pH kvasiniek je 4-6. Optimálna hodnota pH navrhovaného mikroorganizmu je 4-7. Udržiavanie a kontrola pH je v procese nevyhnutá, pretože zvýšenie alebo zníženie pH od optimálnej hodnoty môže na mikroorganizmy pôsobiť inhibične. Optimálna teplota kvasiniek je okolo 30 °C, pričom zvyšovanie teploty spôsobuje, že tolerancia buniek voči bioetanolu klesá. Pre správne dodržiavanie, meranie a kontrolu týchto hodnôt, ktoré sú pre samotný proces veľmi dôležité, bude slúžiť meracie a regulačné zariadenie, ktoré je súčasťou celého zariadenia. Výstupom bude súbor dát, ktoré budú vyhodnotené a následne spracované v PC.

V diskontinuálnej prevádzke bude substrát jednoducho dávkovaný spolu s potrebnými živinami a produkčnými mikroorganizmami do bioreaktora, ktorý je súčasťou prototypu HEZ. Čas potrebný na fermentáciu bude predovšetkým závisieť na množstve a koncentrácii substrátu. Po uplynutí približne 24-36 hodín sa fermentácia ukončí. Fermentovaný substrát sa následne prečerpá do zásobnej destilačnej jednotky. Bioreaktor sa vyčistí čím sa zbaví prípadnej kontaminácie a následne sa môže naplniť novou dávkou. Hlavnou výhodou diskontinuálneho procesu sú nízke náklady, naopak nevýhodou je odpad nezužitkovaných živín a nevyužitý čas medzi vsádzkami.

Po fermentácii získavame surový bioetanol, v ktorom sa navrhuje stanoviť (analýza 4):

- *stanovenie koncentrácie bioetanolu (refraktometricky, spektrofotometricky, chromatografia),*
- *stanovenie redukujúcich sacharidov (MILLER, 1959),*
- *stanovenie fyzikálnych vlastností jednotlivých zložiek.*

Izolácia bioetanolu

Fermentovaný substrát obsahuje okrem vody a surového bioetanolu aj tuhé a kvapalné frakcie, ktoré vznikajú v procese fermentácie. Koncentrácia bioetanolu vo fermentovanom substráte sa pohybuje od 3-20 %. Tuhú frakciu tvorí najmä mikrobiálna biomasa, nezreagovaná celulóza a hemicelulóza obsahujúca zvyškové a nefermentovateľné sacharidy.

Ako prvý krok pre získanie čistého bioetanolu sa navrhuje odstránenie tuhých častíc, pričom na ich separáciu sa môže použiť filtrácia, alebo sedimentácia. Takto oddelená tuhá zmes môže byť následne vrátená do procesu. Ďalším krokom k získaniu čistého bioetanolu sa navrhuje jeho purifikácia. Jej cieľom je odstránenie vedľajších kvapalných produktov fermentácie akými sú zmes vyšších alkoholov (pribudlina), soli, aldehydy, ketóny a kyseliny. Na odstránenie týchto látok sa môže použiť sústava dvoch destilačných kolón. Výsledkom purifikácie bude zmes bioetanolu a vody, avšak na získanie čistého bioetanolu bude nevyhnutné túto vodu odstrániť. Na separáciu a skoncentrovanie bioetanolu sa môže použiť destilácia pri atmosférickom tlaku. Na tento proces bude slúžiť destilačné zariadenie, ktoré sa skladá z varnej a kondenzačnej časti. Pri tomto procese sa z bioetanolu odstráni väčšie množstvo vody, avšak koncentrácia bioetanolu po destilácii bude maximálne 95-96 %, pričom zvyšok bude tvoriť voda. Na dosiahnutie čistoty 99,5-99,9 % sa spomedzi metód na odvodňovanie navrhuje odvodňovanie tuhými látkami ako je napr. CaCl_2 a aktívne uhlie, ktorý reaguje s prítomnou vodou za vzniku hydroxidov. Tie sa následne separujú filtráciou.



Obe látky sú relatívne dostupné a ich použitie nie je ekonomicky ani technicky náročné. Takýto spôsob je vhodný najmä pre výrobu menších množstiev bioetanolu.

Výsledkom čistenia, zakoncentrovania a odvodnenia zmesi bude čistý bioetanol a jeho koncentrácia bude závisieť na použitej technike. Vzniknutý bioetanol bude použitý na energetické zhodnotenie v kogeneračnej jednotke, ktorá bude slúžiť na výrobu elektrickej a tepelnej energie. Vzniknutá energia bude využitá pre vlastnú potrebu, pričom je možné, že časť takto vzniknutého tepla alebo energie sa použije pre samotný proces.

Destilačný zvyšok bude okrem vody obsahovať aj iné produkty, ktoré vznikali počas výrobného procesu. Takýmito produktami môžu byť už vyššie spomínané kyseliny, aldehydy a vyššie alkoholy. Prítomnosť alebo koncentrácia týchto produktov bude závisieť od zloženia vstupnej suroviny, od spôsobu použitej predúpravy (v prípade použitia zriedených kyselín bude dôležitá detoxikácia), od podmienok pri akých bude prebiehať fermentácia, pričom napr. vznik vyšších alkoholov silno závisí od pH fermentácie. Následne bude stanovené percentuálne zastúpenie týchto zložiek a na základe kvantitatívnej a kvalitatívnej analýzy destilačného zvyšku sa rozhodne o jeho ďalšom spracovaní. V prípade, že sa preukáže prítomnosť nebezpečných látok, bude s touto frakciou nakladané ako s nebezpečným odpadom.

Požiadavky na bezpečnosť pri manipulácii s bioetanolom

Bioetanol je veľmi horľavá kvapalina, a preto je pri jeho manipulácii a skladovaní nevyhnutné dodržiavať bezpečnostné opatrenia. Pri výrobe bioetanolu je nutné zabezpečiť odstránenie všetkých možných zdrojov vznietenia, dodržiavať protipožiarne opatrenia ako sú zákaz fajčenia, zákaz práce s otvoreným plameňom a zabrániť vzniku výbojov statickej elektriny. Ďalej je nutné používať doporučené osobné ochranné prostriedky a zamedziť možnému kontaktu látky s kožou, očami a zamedziť možnosti nadýchania. Laboratórium musí spĺňať požiadavky požiarnej bezpečnosti a všetky elektrické zariadenia musia vyhovovať platným predpisom. Bioetanol je nevyhnutné skladovať v tesne uzatvorených nádobách na chladnom a dobre vetranom mieste s účinným odsávaním z dosahu zdrojov tepla a všetkých zdrojov vznietenia a zabrániť styku s alkalickými kovmi či látkami podporujúcimi horenie.

ZÁVER

S vyčerpávaním svetových zásob fosílnych palív sa v posledných rokoch zvyšuje záujem o alternatívne zdroje energie, medzi ktoré nepochybne patrí aj bioetanol. Ten sa v súčasnosti vyrába fermentačným spôsobom najmä z cukrovej trstiny a škrobnatých surovín, avšak súčasným trendom je produkcia bioetanolu z lignocelulóзовých surovín. Aj napriek tomu, že je ich spracovanie zatiaľ energeticky veľmi náročné, intenzívny výskum a vývoj v tejto oblasti smeruje k zníženiu ekonomickej náročnosti a zvýšeniu efektivity. V súčasnosti, keď vo svete stúpa spotreba bioetanolu sa intenzívne vyvíjajú rôzne modernizácie klasickej technológie, ktoré znižujú investičné náklady a zvyšujú efektivitu výroby. Súčasné inovačné trendy sa zakladajú hlavne na kontinualizácii výroby, využívaní najnovších poznatkov biotechnológií a aplikácií nových postupov.



Realizáciou špecifického cieľa „Zhotovenie a testovanie zariadenia na produkciu bioetanolu z lignocelulózovej biomasy na výrobu elektrickej a tepelnej energie pomocou kogeneračnej jednotky“ sa dosiahne segment hybridného elektrického zdroja s využitím lignocelulózovej biomasy na produkciu bioetanolu, ktorý sa použije v malom kogeneračnom zariadení pre výrobu elektrickej energie a tepla. Do budúcnosti sa predpokladá využitie tohto segmentu predovšetkým na pedagogické účely, kde bude možné sledovať postup výroby bioetanolu a v neposlednom rade bude slúžiť študentom univerzity pri vypracovávaní bakalárskych, diplomových a dizertačných prác.

LITERATÚRA

ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M., NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. In *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, No. 13, p. 4851-4861.

BLINOVÁ, L., HOSTIN, S., BOLEMAN, T., TUREČKOVÁ, A. Využitie ozonizácie na úpravu lignocelulózovej fytohmoty pre výrobu bioetanolu. In: TOP 2009. Technika ochrany prostredia : Zborník prednášok z 15.ročníka medzinárodnej konferencie. - Častá-Papiernička, 17.-19. 6. 2009. - Bratislava : STU v Bratislave, 2009. - ISBN 978-80-227-3096-9. - S. 73-80

BŘEZINA, J. Dopad využití biopaliv na veřejné finance [online] [cit. 2010-04-25; 16:14 SEČ] Dostupné na internete:<http://kvf.vse.cz/storage/1180450512_sb_brezina.pdf>

CARDONA, C. A., SANCHEZ O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. In *Bioresource Technology*, 2007, Vol. 98, p. 2436.

DIENES. D., EGYHÁZI, A., RÉCZEY, K. Treatment of recycled fiber with *Trichoderma* cellulases. In *industrial crops and products*. 2004, Vol. 20, No. 1, p. 11-21.

JANDČKA, J., MIKULÍK, M. *Technológie pre zvyšovanie energetického potenciálu biomasy*. Mojš: J. Bulejčík, 2007, ISBN 978-80-969595-4-9, 110 s.

JANÍČEK, F. Biomasa ako palivo [online] 2009 [cit. 2010-02-08; 14:12 SEČ] Dostupné na internete: <<http://biom.cz/cz-kapalna-biopaliva/odborne-clanky/biomasa-ako-palivo>>

KLENOVČANOVÁ, A., IMRIŠ, I. Zdroje a premeny energie. Prešov: ManaCon, 2006, ISBN 80-89040-29-2

LACHKÁ, K., HORVÁTHOVÁ, V., ŠTURDÍK, E. Produkcia etanolu s využitím enzýmových hydrolyzátoz pšenice a tritikale. In *Nova Biotechnologica* [online] 2006 [cit. 2010-02-05; 17:41 SEČ] s. 79-88. Dostupné na internete: <http://fpv.ucm.sk/katedry/biotechnolog/journal_nova_biotechnologica/revue_nova_biotechnologica_6_1/lachka2006.pdf>

LAURIN, J. Uplatnení biopaliv k pohonu vozidlových motorů [online] 2007 [cit. 2010-01-04; 19:56 SEČ]. Dostupné na internete: <http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241BOZEK/publikace/2007/2007_015_01.pdf>

MIKULEC, J., CVENGOŠ, K. Biopalivá vo svetle nových hodnotení a prístupov – súčasný stav a pokroky vo výskume, vývoji a využití v praxi. Nitra: Green Car, 2009, 14 s.



PALMQVIST, E., HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanism of inhibition. In *Bioresource Technology*, 2000, Vol. 74, No. 1, p. 25-33.

REBROŠ, M., ROSENBERG, M., KRIŠTOFÍKOVÁ, L., STLOUKAL, R., Mikrobiálna produkcia palivového etanolu: Baktérie alebo kvasinky? In *Chemické listy*, 2005, roč. 99, s. 402-409.

ŠULÁK, M., MOGROVIČOVÁ, D. Bioetanol: Súčasný trendy vo výskume a praxi. In *Chemické Listy*, 2008, roč. 102, s.108–115.

TAHERZADEH, M. J., KARIMI, K., Enzyme-Based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. In *BioResources* 2 (4), 2007, p. 707-738.

Príspevok bol spracovaný v rámci projektu (50:50): OPVaV-2008/2.2/01-SORO (ITMS 26220220056) „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“, APVV LPP -0171-07 „Prírodné javy v experimentoch pre malých aj veľkých“.

Lektoroval: Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Blinová Lenka/Ing. Anna Michalíková, CSc., Katedra environmentálneho inžinierstva, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Botanická 49, 917 24 Trnava



VPLYV PRIETOKOVÉHO MNOŽSTVA VZDUCHU NA ROZLOŽENIE STATICKÝCH TLAKOV V MODELI CYKLÓNA

IMPACT OF AIRFLOW VOLUME ON THE SPLIT OF THE STATIC PREASSURES IN THE CYCLONE

Jozef ČERNECKÝ - Katarína PLANDOROVÁ - Ondrej KRUŽLIAK

ABSTRACT: This contribution deals with investigate of the impact of airflow volume on the split static preassures in the different part of cyclone. Split of the static preassures is very important to ascertain of the operational status of cyclone used in industrial equipments.

Key words: static preassure, cyclone, airflow volume

ABSTRAKT: Príspevok sa venuje skúmaniu vplyvu prietokového množstva vzduchu na rozloženie statických tlakov v jednotlivých častiach cyklóna. Rozloženie statických tlakov je dôležité merať z dôvodu zistenia prevádzkového stavu cyklóna používaného v priemyselných zariadeniach.

Kľúčové slová: statický tlak, cyklón, prietokové množstvo vzduchu

1. ÚVOD

Medzi technické spôsoby obmedzovania úniku tuhých znečisťujúcich látok (emisií) do ovzdušia patrí používanie rôznych typov odlučovacích zariadení v priemyselnej výrobe. Jednu skupinu odlučovačov tvoria mechanické suché, ktoré slúžia na oddelenie tuhých a plynných látok v dvojfázovom systéme s využitím niekoľkých fyzikálnych odlišných síl. Najrozšírenejší typ mechanických odlučovačov používaných v technologickej vzduchotechnike na separáciu sypkých hmôt (triesky, piliny, prach) je vírový odlučovač (cyklón) (Plandorová, 2010).

Činnosť vírových odlučovačov je charakterizovaná základnými fyzikálnymi zákonitosťami a ich veličinami (rýchlosť prúdenia, tlakové straty, odlúčivosť cyklóna, medza odlučovania, objemový prietok, vstupná a výstupná koncentrácia TZL a iné), ktoré výrazne ovplyvňujú celkovú funkčnosť cyklóna. Na základe javov, ktoré prebiehajú v cyklóne nepoznáme definitívnu metódu výpočtu tlakových strát, z toho dôvodu je potrebné poznať reálne hodnoty odporov získané meraním v jednotlivých častiach cyklóna.

2. ODPOR CYKLÓNA

Samotné prúdenie v cyklóne je spojené so stratou celkového tlaku. Tieto straty možno rozdeliť na straty trecie, miestne a straty na vstupe a výstupe. Tlakové straty v cyklóne sa pohybujú v závislosti od prietokového množstva plynu a to v rozmedzí 600 až 1000 Pa (Černecký, Neupauerová, 2010).

Celkový tlak značí súčet statických a dynamických tlakov. V praxi sa často udáva len statický odpor, pretože je ľahšie kontrolovateľný a merateľný a okrem toho dynamický tlak je častokrát zanedbateľný (Voľ Dberg, Khutorov, 2010).

Meranie statických tlakov je v každom prípade vhodné na kontrolu prevádzkového stavu cyklóna v priemyselných zariadeniach. Statické tlaky možno merať priamo, treba však



počítať s tým, že do priestoru medzi vstupným a výstupným otvorom odlučovacieho zariadenia vznikne falošný vzduch, ktorého množstvo je konštantné. Charakteristickou veličinou pre odpor cyklónu je odporový súčiniteľ ζ_D , ktorý môžeme presne určiť meraním a približne určiť len z rozmerov cyklónu. Smolík ho vyjadril vzťahom (Smolík, 1970):

$$\zeta_D = 10 \frac{D^4}{d_p^2 A_1}, \quad (1)$$

d_p – priemer výstupného potrubia, A_1 – plocha vstupného prierezu. Odporový súčiniteľ ζ_D môžeme s dostatočnou presnosťou považovať za konštantný a to v celom rozsahu prietokov aj v rozsahu priemerov jedného typu cyklóna. Ide o bezrozmerné číslo určujúce hydraulický odpor cyklóna.

Odpor odlučovača je daný výrazom:

$$\Delta p = \frac{\zeta_D v_1^n \gamma_1}{2g}, \quad (2)$$

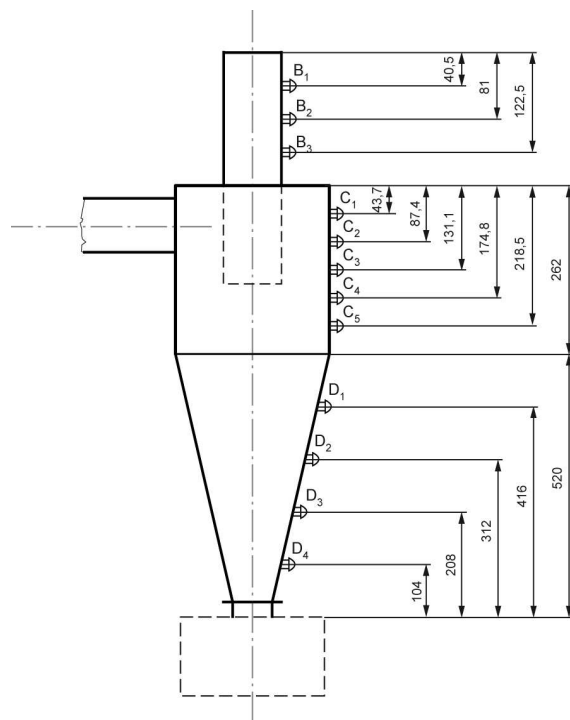
v_1 – rýchlosť plynu, g – gravitačné zrýchlenie, γ_1 – merná hmotnosť plynu, ζ_D – súčiniteľ odporu, n – exponent.

Pri laminárnom prúdení je exponent rovný 1, pri kombinovanom prúdení sa exponent mení v rozsahu od 1 do 2, pri turbulentnom prúdení je exponent rovný 2. Rýchlosť prúdenia v_1 sa vzťahuje na najcharakteristickejší prierez cyklóna a súčiniteľ odporu je teda kvalitatívnym ukazovateľom, ktorý slúži na vzájomné pozorovanie zariadení toho istého typu.

3. METODIKA MERANIA

Podstatou merania bolo zistiť vplyv prietokového množstva vzduchu na rozloženie statických tlakov v jednotlivých častiach modelu cyklóna (valcová a kužeľová časť).

Meranie prebiehalo na experimentálnom zariadení, pozostávajúceho z odstredivého radiálneho ventilátora, vzduchotechnického potrubia s priemerom $\text{Ø}120$ mm pripojeného na model cyklóna s tangenciálnym vstupom obdĺžnikového prierezu 90×40 mm. Výsledné hodnoty prietokového množstva v zariadení boli nastavované regulačnou klapkou na nasávacom otvore ventilátora. Otváranie klapky bolo realizované ručne a to v ôsmich stupňoch jej otvorenia s prietokovým množstvom Q_1 až Q_8 . Statické tlaky boli merané mikromanometrom zapojeným na vonkajšiu stenu valcovej časti v piatich bodoch (C_1 až C_5) a v kužeľovej časti a to v štyroch bodoch (D_1 až D_4). Rozloženie a vzdialenosti jednotlivých bodov sú graficky znázornené na obrázku 1.



Obrázok 1 Rozloženie meracích bodov pre meranie statických tlakov v cyklóne

4. VÝSLEDKY MERANIA

Statický tlak v jednotlivých meracích bodoch bol počítaný podľa vzťahu:

$$p_s = h \cdot \rho_{vz} \cdot g \cdot \sin \alpha, \quad (3)$$

h – výška hladiny [m], ρ – hustota liehu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], g – gravitačné zrýchlenie [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$],
 α - uhol sklonu ramena [°]. Teda výpočet statického tlaku p_s meraného v bode C_1 s prietokovým množstvom Q_1 je:

$$P_d = h \cdot \rho \cdot g \cdot \sin \alpha = 0,011 \cdot 798 \cdot 9,81 \cdot 1 = 86,11 \text{ Pa}$$

Tabuľka 1 Hodnoty statických tlakov v meracích bodoch C_1 až C_5 [Pa]

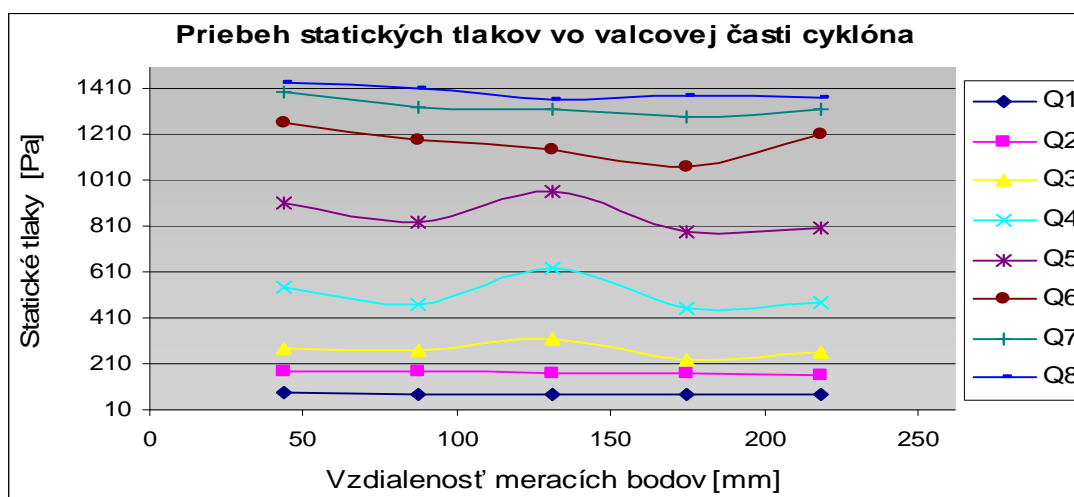
	Prietokové množstvo [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]							
	$Q_1=0,017$	$Q_2=0,023$	$Q_3=0,027$	$Q_4=0,035$	$Q_5=0,045$	$Q_6=0,049$	$Q_7=0,052$	$Q_8=0,054$
C_1	86,11	180,05	273,99	540,16	908,09	1260,37	1393,45	1432,59
C_2	78,28	180,05	266,16	469,70	821,98	1182,09	1323,00	1409,11
C_3	78,28	172,22	320,96	626,27	962,89	1142,94	1315,17	1362,14
C_4	78,2	164,40	227,02	454,05	782,84	1064,66	1283,85	1377,79
C_5	78,2	156,57	258,34	477,53	798,49	1205,57	1315,17	1369,97



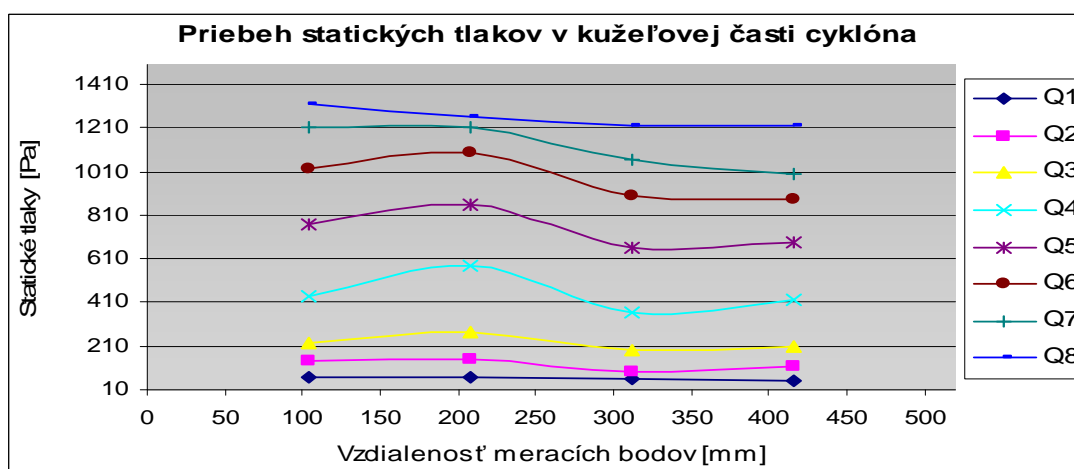
Tabuľka 2 Hodnoty statických tlakov v meracích bodoch D₁ až D₄ [Pa]

	Prietokové množstvo [m ³ .s ⁻¹]							
	Q ₁ =0,017	Q ₂ =0,023	Q ₃ =0,027	Q ₄ =0,035	Q ₅ =0,045	Q ₆ =0,049	Q ₇ =0,052	Q ₈ =0,054
D ₁	70,46	140,91	227,02	438,39	767,18	1025,52	1213,40	1315,17
D ₂	70,46	148,74	273,99	579,30	861,12	1095,97	1213,40	1260,37
D ₃	62,63	93,94	187,88	367,93	657,58	900,26	1064,66	1221,23
D ₄	54,80	117,43	203,54	422,73	688,90	884,61	994,20	1221,23

Hodnoty statických tlakov v odlučovači sú zobrazené na obrázku 2 a 3.



Obrázok 2 Rozloženie statických tlakov vo valcovej časti cyklóna



Obrázok 3 Rozloženie statických tlakov v kužeľovej časti cyklóna



5. ZÁVER

Výsledné hodnoty nameraných statických tlakov v kužeľovej a valcovej časti závisia od veľkosti prietokového množstva vzduchu vstupujúceho do cyklóna. Postupným zväčšovaním objemového množstva vzduchu sa úmerne zvyšoval statický tlak, pričom najvyššie hodnoty boli dosiahnuté vo valcovej časti a postupne klesali smerom do kužeľovej časti. To, že najvyšší statický tlak bol nameraný vo valcovej časti, bolo spôsobené zapustením odťahového potrubia do cyklóna a vznikom turbulentných vírov v blízkosti stien odlučovača.

Veľkosť prietokového množstva vzduchu má vplyv nie len na rozloženie statických tlakov v cyklóne, ale aj na celkovú odlúčivosť cyklóna.

LITERATÚRA

PLANDOROVÁ, K.: 2010. *Optimalizácia zariadení na odlučovanie tuhých znečisťujúcich látok*. Písomná práca k dizertačnej skúške. Zvolen: 2010, 50 s.

ČERNECKÝ, J., NEUPAUEROVÁ, A.: 2010. *Technika ochrany ovzdušia*, 1. vydanie. Zvolen: TU vo Zvolene, 2010, 200 s. ISBN 978 – 80 – 228 – 2098 – 1.

SMOLÍK, J.: 1970. *Technika prostredí*. Praha: SNTL/ALFA, 1970, 200 s.

VOĽ DBERG, A. – KHUTOROV, F.: 2007. *Industrial Ecology: Study of a model cyclone*. Vol. 43, 2007, [cit. 2010-20-05]. Dostupné na internete: <<http://www.springer.com/>>.

Riešená problematika je súčasťou projektu KEGA č.3/6431/08 „Stanovenie charakteristík kvantifikácie emisií a indikátorov kvality ovzdušia v podmienkach európskej legislatívy“.

Lektoroval: Ing. Pavel Spodniak, PhD.

Kontaktná adresa:

doc. Ing. Jozef Černecký, CSc.,

Katedra environmentálnej techniky, Fakulta environmentálnej a výrobnjej techniky, Technická univerzita vo Zvolene, Študentská 26, 960 53 Zvolen, e-mail: jcern@vsld.tuzvo.sk, tel.: 045/5206 698



MERANIE EMISÍ PLYNNÝCH ZNEČISŤUJÚCICH LÁTKOK PRI SPALŔOVANÍ DENDROMASY

MEASURING GASEOUS EMISSIONS FROM DENDROMASS COMBUSTION

Jozef ČERNECKÝ – Jozef SILÁČI – Ján KONIAR

ABSTRACT: The contribution is focused on reducing pollutant emissions from combustion processes. It also includes the measurements results of selected gases emissions from the dendromass incineration. Combustion air has significant impact on pollutants production during the various phases of the combustion process.

Key words: combustion optimization, gasification boiler, gaseous pollutants.

ABSTRAKT: Príspevok je zameraný na problematiku znižovania emisií znečisťujúcich látok zo spaľovacích procesov. Sú v ňom zahrnuté výsledky merania emisií vybraných plynných znečisťujúcich látok pri spaľovaní dendromasy. Na tvorbu emisií má veľký vplyv aj prívod a množstvo spaľovacieho vzduchu počas priebehu jednotlivých fáz procesu horenia.

Kľúčové slová: optimalizácia spaľovania, splyňovací kotol, plynné znečisťujúce látky.

1. ÚVOD

Problematika znižovania emisií tuhých a plynných znečisťujúcich látok zo spaľovacích procesov je v súčasnej dobe veľmi aktuálna. Optimalizácia spaľovacích procesov má priamy dopad na životné prostredie ako aj na ekonomickú prevádzku spaľovacích zariadení. S rastúcou cenou plynu a elektrickej energie ako aj zvyšujúcim sa dôrazom na environmentálne dopady ľudskej činnosti sa ukazuje vhodnou alternatívou využitie zdroja energie, ktorým je drevo – dendromasa. Toto palivo môže mať rôznu formu. Najznámejšou a historicky najvyužívanejšou formou dreva ako zdroja energie je kusové drevo. V súčasnosti sa stále viac presadzujú iné formy ako napríklad pelety, brikety alebo štiepka. Dôvodov je niekoľko. Jedným z nich je fakt, že drevo v týchto formách umožňuje ľahšiu dopravu a do istej miery aj automatizáciu spaľovacích zariadení, čím sa nárokmi na používanie približujú plynu alebo elektrickej energii. Navyše je týmto spôsobom možné zužitkovať aj drevný odpad.

Spaľovanie dendromasy prispieva k nižším produkciám emisií v porovnaní s fosílnymi palivami (Jandačka, 2008). Najviac sa to prejavuje pri emisiách síry. Spaľovaním dendromasy v nevhodných kúreniskách, alebo nevhodným spôsobom môže ale dochádzať k podstatnému nárastu emisií. Aby bol energetický potenciál obsiahnutý v dendromase čo najlepšie využitý a environmentálne dopady tohto procesu boli čo najpriaznivejšie je nevyhnutné drevo spaľovať len v zariadeniach na to určených. Drevo obsahuje vysoký podiel prchavej horľaviny tvorenej prevažne uhlíkovodíkmi typu C_xH_y , preto ho možno pri vytvorení vhodných podmienok spaľovať s vysokou účinnosťou pri relatívne nízkej emisii znečisťujúcich látok do ovzdušia. Návrh takýchto zariadení je pomerne komplikovaný, pretože je nutné brať do úvahy niekoľko faktorov, ktoré vplyvajú na kvalitu spaľovacieho procesu. Na tvorbu emisií má veľký vplyv prívod primárneho a sekundárneho spaľovacieho vzduchu, ako aj kvalita a zloženie paliva. Tieto faktory majú významný vplyv na tvorbu emisií aj pri kotloch s malými výkonmi, ktoré nemajú možnosť eliminácie tvorby emisií riadením spaľovacieho



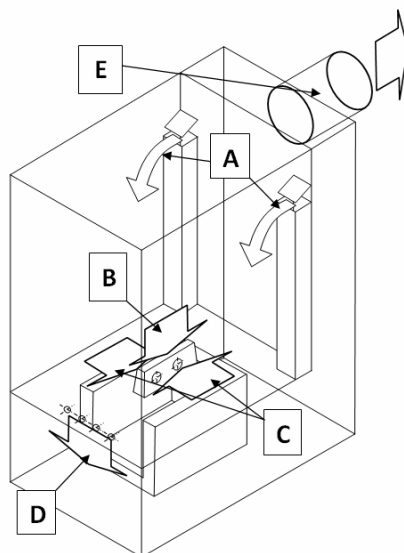
procesu. V praxi sa na spaľovanie dreva využívajú rôzne systémy kotlov. Do popredia sa dostávajú splyňovacie kotle, ktoré využívajú efektívny spôsob horenia, čo má za následok výrazné zníženie spotreby paliva oproti kotlom s klasickým spaľovaním (Vigaš, 2010).

2. KONTROLA KVALITY SPAĽOVACIEHO PROCESU

Kvalitu spaľovacieho procesu možno hodnotiť na základe meraní koncentrácie dôležitých zložiek obsiahnutých v spalinách (Holoubek, 2002). Jedná sa o zložky CO_2 , O_2 a CO . Pre dosiahnutie čo najlepšieho využitia energetického potenciálu paliva je potrebné použiť optimálne množstvo vzduchu. Ak je v spaľovacom procese väčšie množstvo vzduchu dochádza k ochladzovaniu spalín a naopak pri nižšom množstve privádzaného vzduchu dochádza k nedokonalému spaľovaniu čo vedie k zníženiu teploty plameňa a tým aj spalín. V oboch prípadoch dochádza k zníženiu prestupu tepla do vykurovacieho média a teda získavanie tepla z paliva je menej efektívne. Okrem zníženia účinnosti kotla vplyvom zníženej kvality (účinnosti) spaľovania narastá aj koncentrácia nespálenej horľaviny v spalinách.

2.1 Meranie na experimentálnom spaľovacom zariadení

Merania boli realizované na splyňovacom kotli Vigas 25 od firmy VIMAR. Na obrázku 1 je znázornená schéma meraného zariadenia, v ktorej sú vyznačené prívody spaľovacieho vzduchu (A, C a D) a miesto merania teploty a zloženia spalín (E).



Obrázok 1 Schéma experimentálneho kotla

A – prívod primárneho vzduchu, B – smer prúdenia drevného plynu do spaľovacej komory, C – prívod sekundárneho vzduchu, D – prívod terciálneho vzduchu, E – miesto merania zloženia a teploty spalín

Proces horenia v splyňovacom kotli možno rozdeliť na dve fázy, a to splyňovanie a následné spaľovanie horľavých plynov. V zásobníku kotla, ktorý slúži zároveň aj ako tzv. primárna spaľovacia komora dochádza k tepelnému rozkladu paliva pri miernom pretlaku primárneho vzduchu. Primárny spaľovací vzduch je do zásobníka vháňaný pomocou

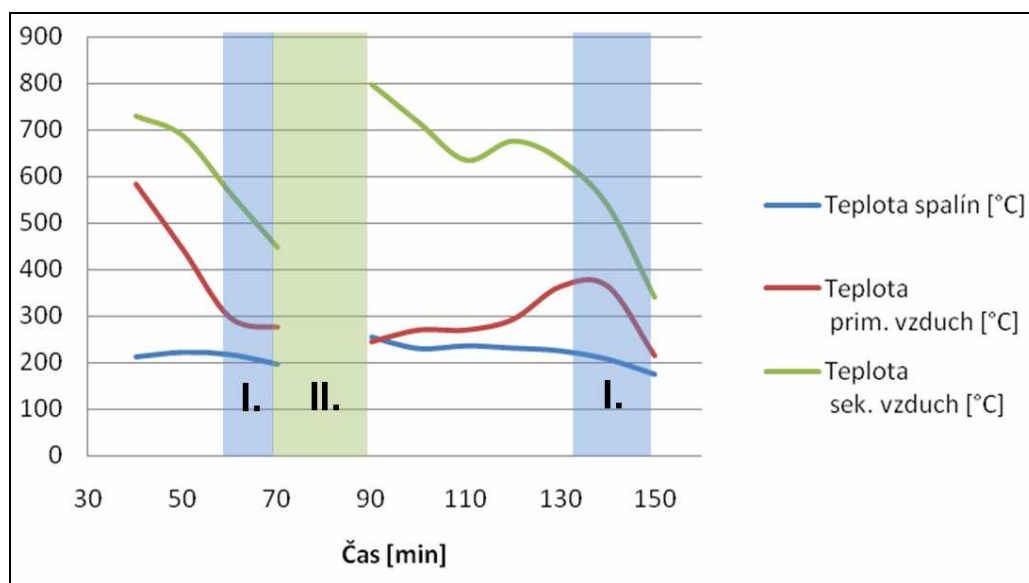


ventilátora. V prvej fáze prebieha v zásobníku proces splyňovania - sušenie a uvoľňovanie prchavých zložiek z paliva. V druhej fáze sa uvoľnené plyny zmiešajú v priestore dýzy s predhriatym sekundárnym vzduchom a vytvoria horiacu zmes plynov. Spaľovanie plynov sa realizuje v spaľovacom priestore kotla s prístupom sekundárneho spaľovacieho vzduchu (Jandačka, 2007). Spaliny potom prechádzajú cez výmenník tepla do komína. Takýto systém spaľovania umožňuje zvýšiť účinnosti spaľovania a zároveň umožňuje lepšiu reguláciu spaľovacieho procesu.

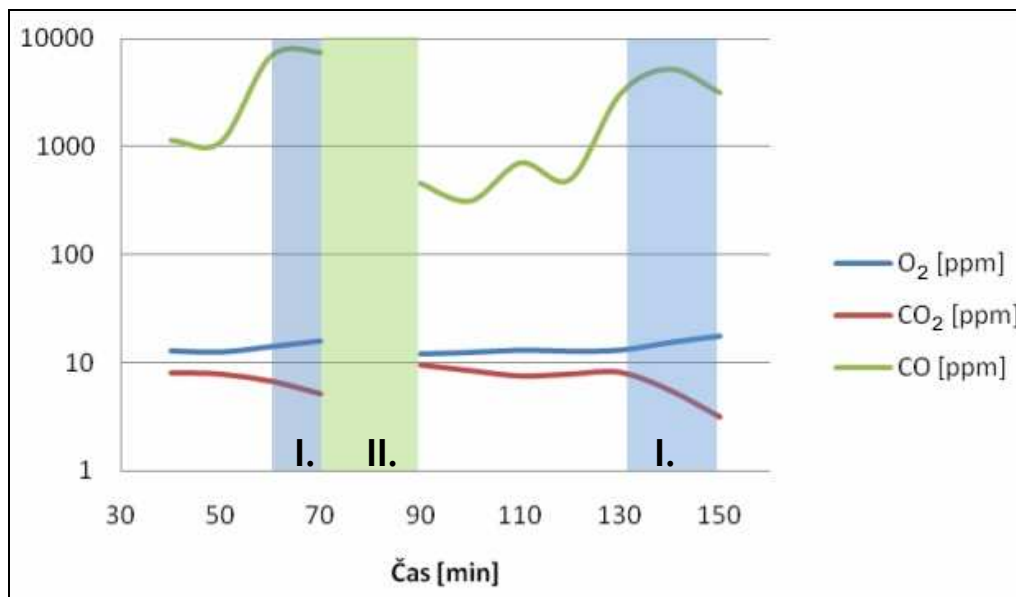
2.2 Výsledky merania

Pri realizácii experimentov bolo použité ako palivo suché bukové kusové drevo. Meranie zloženia a teploty spalín bolo realizované na výstupe spalín z kotla. Emisie vybraných plynných znečisťujúcich látok (PZL) a teplota spalín boli merané pomocou analyzátoru UniGas 3000. Teplota v primárnej spaľovacej komore bola meraná v oblasti prívodu primárneho spaľovacieho vzduchu (A, obr.1) pomocou termočlánkov. Teplota v sekundárnej spaľovacej komore bola meraná v žiaro-betónovej dýze v otvore pre prívod sekundárneho spaľovacieho vzduchu (C, obr.1).

Merania teplôt a emisií PZL boli realizované pri rôznych režimoch prevádzky kotla – po priložení paliva, v procese horenia, ako aj v procese dohárania.



Obrázok 2 Priebeh teplôt v spaľovacom zariadení počas rôznych fáz procesu spaľovania
I. – dohárание, II. – priložené palivo



Obrázok 3 Grafická závislosť tvorby emisií vybraných PZL pri rôznych fázach procesu spaľovania
I. – doháranie, II. – priložené palivo

Na obr. 2 sú zobrazené grafické závislosti priebehov teplôt od času v jednotlivých fázach procesu horenia. Modrou farbou (I.) je označená oblasť dohárania paliva. Táto fáza procesu horenia bola sprevádzaná poklesom teplôt v spaľovacej komore a nárastom emisií CO. Keďže vplyvom poklesu teploty nedochádzalo v dostatočnej miere k oxidácii uhlíka na CO₂ v spalinách stúpala koncentrácia voľného O₂ a zároveň klesala koncentrácia CO₂, čo je pozorovateľné aj na obr. 3. Zelenou farbou (II.) je označená oblasť po priložení paliva, ktorá zahŕňa aj určitý čas na rozhorenie a stabilizáciu procesov. V tejto fáze neboli merania realizované, nakoľko pomery v komorách boli ovplyvnené aj vstupom vzduchu počas dávkovania paliva, (ako to vyplýva aj z princípu činnosti kotla). Na obr. 3 sú zobrazené priebehy emisií vybraných PZL (CO, CO₂ a O₂). Podobne, ako na predchádzajúcom obrázku, aj tu sú farebne označené oblasti dávkovania paliva a dohárania.

3. ZÁVER

Znižovanie emisií PZL vyžaduje hlbokú znalosť procesov prebiehajúcich v sledovaných zariadeniach (Černecký, 2010). Realizované merania boli zamerané na sledovanie vybraných fáz procesu spaľovania pri nastavených požadovaných podmienkach (množstvo paliva, výkon kotla, prívod primárneho a sekundárneho vzduchu) za účelom prehĺbenia teoretických poznatkov v danej oblasti názornými ukážkami. Problematika optimalizácie procesu spaľovania a minimalizácie emisií je pomerne zložitá a musí zahŕňať veľa vplyvov. Okrem samotného technicko-konštrukčného riešenia kotla je veľmi dôležité aj používanie vhodného paliva a správneho režimu prevádzky kotla.



LITERATÚRA

ČERNECKÝ, J., NEUPAUEROVÁ, A.: 2010. *Technika ochrany ovzdušia*. Zvolen: Vydavateľstvo Technickej univerzity, 2010, 200 s. ISBN 978-80-228-2098-1.

HOLOUBEK, D.: 2002. *Spaľovacie zariadenia, výmenníky tepla a kotly*. Košice: TU Košice v spolupráci s vydavateľstvom ARS LITERA, 2002, 215 s. ISBN 80-7099-832-6.

JANDAČKA, J., MALCHO, M., MIKULÍK, M.: 2007. *Technológie pre prípravu a energetické využitie biomasy*. Vydavateľstvo a tlač: Jozef Bulejčík, 2007, 222 s. ISBN 978-80-969595-3-2.

JANDAČKA, J., MALCHO, M., MIKULÍK, M.: 2008. *Ekologické aspekty zámény fosílnych palív za biomasu*. Vydavateľstvo a tlač: Jozef Bulejčík, 2008, 226 s. ISBN 978-80-969595-5-6.

VIGAŠ, P.: *Drevo splynujúce kotly VIGAS*. [online]. [cit 2010-06-04]. Dostupné na internete: <http://www.vimar.sk/?u1=kotlyvodne&jazyk=sk>

Riešená problematika je súčasťou projektu KEGA č. 3/6431/08 „Stanovenie charakteristík kvantifikácie emisií a indikátorov kvality ovzdušia v podmienkach európskej legislatívy“.

Lektoroval: Ing. Pavel Spodniak, PhD.

Kontaktná adresa:

doc. Ing. Jozef Černecký, CSc., Katedra environmentálnej techniky, Fakulta environmentálnej a výrobnnej techniky, Technická univerzita vo Zvolene, Študentská 26, 960 53 Zvolen, e-mail: jcern@vsl.d.tuzvo.sk, tel.: 045/5206 698



EMISSION PRODUCED BY THE COMBUSTION OF ODOR SUBSTANCES IN THERMOOXIDATIVE DEVICE

Marián ČERY - Ivan JANOŠKO

ABSTRACT: The greenhouse effect is caused by greenhouse gases like CO₂ (carbon dioxide), N₂O (nitrous oxide), fluorinated hydrocarbons, SF₆ (sulphur hexafluoride) and especially CH₄ (methane). The direct combustion of odorous gases can be carried out at temperatures around 850 °C within a few seconds. Measurements were carried out in Slovakia in accordance with the laws, rules and guidelines determining the exact procedures and methods of measurement. The level of ammonia in the combustion air is dependent on the quality of raw material processed at rendering plants, where the measurements were carried out. In order to reduce the economic costs, we would recommend the use of alternative fuels (animal fat, heavy fuel oil).

Key words: greenhouse gases, rendering plant, thermal oxidation, odour, emission, animal fat

1 INTRODUCTION

The accumulations of waste and climate change caused by global warming Earth's atmosphere belong to the major society's environmental problems of nowadays. This effect is called greenhouse effect. The greenhouse effect is caused by greenhouse gases like CO₂ (carbon dioxide), NO_x (nitrogen oxide), fluorinated hydrocarbons, SF₆ (sulphur hexafluoride) and especially CH₄ (methane). The greenhouse effect occurs in a large scale and releases during decomposition of organic matter deposited in municipal landfills and industrial waste as well as the processing in the rendering plant and processing wastewater.

2 MATERIALS AND METHODS

The direct combustion of odorous gases can be carried out at temperatures around 850 °C within a few seconds. In operation, these devices are high operating costs with regard to energy consumption. Good idea it is to reduce consumption to a minimum joining other facilities such as heat exchangers, etc. The system of thermal oxidation facility consists of three basic parts:

1. Combustion chamber in which gases are heated to the required heat in the range 850 - 1100 °C.
2. Retention chamber in which the delay necessary gas for the period for the oxidation process (1 - 2s).
3. Steam boiler in which the oxidation of gases used to produce the steam can also be used in the manufacturing process technology.

Other heat exchanger is used to preheat combustion air and a steam of inputs in the combustion chamber.

This system eliminates the malodorous gases which are possible to condense as well as odours from the manufacturing process and technology of buildings planted. It processes wastewater and releases it as pure water vapour. Some sources indicate that it is not necessary to use condensing systems and sewage plants.

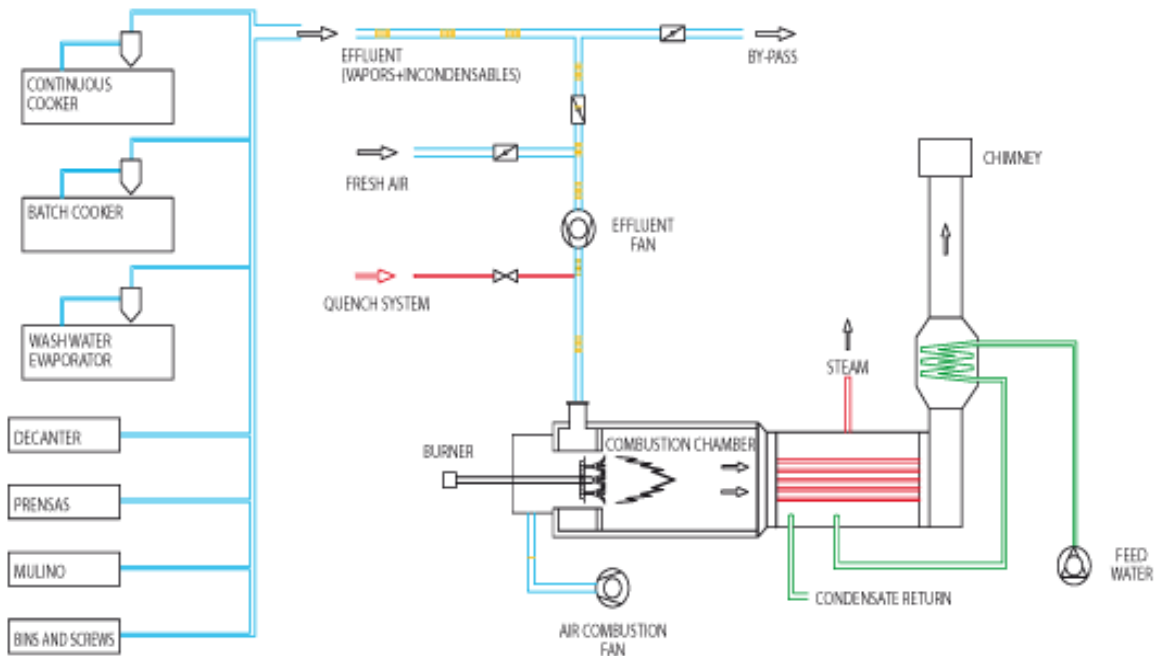


Fig. 1: The system of thermal oxidation facility (Source: Internal sources manufacturer of machinery)

According to these mentioned tools, we can recommend reducing the emission odour substance:

- in small volumes with high intensity
- in large volumes of low intensity of malodorous substances in almost 100% efficiency
- exclusion of any liquids

2.1 Measurement methods and regulations

Measurements were carried out in Slovakia in accordance with the laws, rules and guidelines determining the exact procedures and methods of measurement.

Legislation: Ministry of Environment

- Act No. 478/2002 of the Code

Regulations of Ministry of Environment SR

- No.408/2003 of the Code;
- No.706/2002 of the Code, as amended;
- No. 202/2003 of the Code.

Standards and methods

- ISO 9096 – The air Protection. The stationary sources of pollution. The manual determination of mass concentration of particulate matter (PM, mass flow).
- STN EN 13526 – Air Protection. Stationary sources of pollution. Determination of mass concentration of total gaseous carbon (TOC) in waste gases from the processes used solvents. Continuous determination flame Ionization detector.



- ČSN 834728 - Air Protection - measurement of emission of ammonia (NH₃) from air pollution sources. General approved of 8.10.1984, effective from 1.4.1986
- ISO 10396 - Stationary sources of pollution. Sampling for the automated detection of concentrations of gaseous substances
- STN EN 15058 - Stationary source emissions. Measurement of mass concentration of carbon monoxide (CO). Reference method - non-dispersive infrared spectrometry.
- ISO 10849 - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x). Performance characteristics of automated measuring systems.
- ISO 7935 - Air Protection. Stationary sources of pollution. Determination of mass concentration of sulphur dioxide (SO₂). Performance characteristics of automated measuring systems.
- STN EN 14789 - Air Protection. Stationary source emissions. Measurement of volume concentration of oxygen (O₂). Reference method - Paramagnetism.
- STN EN 14790 – Air protection. Stationary source emissions. The determination of water vapour in pipelines.
- STN EN 10780 - Air Protection. Stationary sources of pollution. The Measurement of volumetric flow rate and gas pipelines.

2.2 Description of measurements

Analysis of components of waste gas - Measurement of the concentration of TOC was done using extractive sampling system of measuring the emission lines BA 3006-1. Measurement of concentrations of gaseous pollutants (CO, NO_x, SO₂, O₂, CO₂) was conducted using extractive emission sampling measurement system ENDA 680 P-2.

Determination of emissions of inorganic gaseous pollutants - sampling apparatus is its composition suitable for the determination of inorganic gaseous pollutants. It corresponds to the legislative requirements of technical standards, ensuring the required flow of exhaust gas mixture through sorption columns when determining the defined volume of sample at specified state conditions.

The measurements of inorganic pollutants (NH₃) are particles of waste gas from the gas sample removed at the mainstream gas plants in the unit TESTO 339. The revised gas is subjected to two-stage absorption in glass containers filled with liquid sorbent - concentrated sulphuric acid solution. A sample of waste gas through the regulator valve (preferred volumetric flow of sample gas) and float the pump flow is taken. Suction volume of waste gas sample is measured by laboratory meter measuring temperature and pressure of the sample.

- Determination of particulate emissions - Sampling for the determination of particulate matter sampling was performed manually using gravimetric sampling apparatus KS 404.

Ingestion of fuel combustion to generate the required temperature is different according to the operators, ie. according to law and economic opportunities. The device enables burning different types of fuel, heavy fuel oil and animal fat the most frequently it is mainly natural gas. The ideal situation is when we can produce fuel at our own expense as a rendering plant, which processes the carcasses of dead animals, produces significant quantities of malodorous substances and the resulting product is a meat and bone meal and animal fat that can be used as fuel. Thus obtained fuel should be cleaned from coarse impurities and to deliver under pressure which ensures perfect distraction for aerosol either by compressed air or steam from their own production.



3 RESULTS

The values listed in table No. 1 are collected from several countries during several years. We cannot exactly determine the methods, measurements and collected data in other countries except for Slovakia in years 2006 and 2007. In these years measurements were performed on newly installed equipment according to standards, regulations and legislation in force at that time in Slovakia. The results were recorded at different intervals and different temperatures using different types of fuels. We also should not forget the extent of pollution of burnt air.

It has a major impact on the measurement results. It is possible to evaluate the measurement results as a comprehensive and informative. Because a large number of unknown values enter the measurements and thus we do not have enough information needed for accurate assessment. It is clear that the most ideal fuel is natural gas which produces the least amount of ash.

The achieved level of emissions from the equipment is influenced by the basic conditions of combustion, as mentioned before, they are influenced by the used fuel; composition and concentration of combustion gases. Concentrations of substances such as NO_x result from the decomposition of substances present in the combustion air. The main factor that affects the amount of NO_x emitted, is the concentration of ammonia in gas technology. The level of ammonia in the combustion air is dependent on the quality of raw material processed at rendering plants, where the measurements were carried out. That means that the fresher material is the less production of harmful gases, is performed.

Tab.1 Measured emission limits in European countries Source: Internal sources of manufacturs



Nation and year	Fuel	T	O ₂	Referred at O ₂ 11% in volume						
				C.O.T.	CO	NO ₂	SO ₂	NH ₃	HCl	Dust
				°C	%	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
Italy 1995	Heavy oil	900	10.9			301	437			21
		900	10.8			303	421			23
		900	11.2	40	106	175	912			57
		900	10.9	6	103	194	1026			27
Italy 1997	Heavy oil	900	11.6	21	219	219	15		3	27
	Gas	900	9.8	155	193	871	306	280		
Italy 1998	Heavy oil	950	12.8		361	472				
Italy 1999	Heavy oil	900	10	91	91	246	464	39		200
France 1999	Gas	950	12.7	25	67	32	52			6
Spain 1999	Gas	870	15.3	70	214	60		<1		
Spain 2001	Tallow	950	11.3		16	475				1
France 1999	Gas	950	5.8		4	190	10			
	Tallow	950	11	4		190	6		<1	18
		950	11	4		190	9		<1	27
France 2002	Tallow	950	12.5			235	25			12
		950	5.4			403	538			14
		950	7.6	6	17	334	262	4	5	40
Italy 2001	Gas	840	10.7		44	231				
Portugal 2001	Heavy oil	950	8	25	33	127	2037			271



Nation and year	Fuel	T	O ₂	Referred at O ₂ 11% in volume						
				C.O.T.	CO	NO ₂	SO ₂	NH ₃	HCl	Dust
		°C	%	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
UK - Ireland 2001	Tallow	950	4.1		1	485				
UK - Ireland 2003	Tallow	950	9.5		20	91				
		950	5.9		1	240				
UK - Ireland 2001 Saacke	Tallow	950	6.6	2	17	167	44	1		17
	Heavy oil	950	5.5	2	1	163	846	1		115
UK - Ireland 2003 Saacke	Tallow	950	11	1	1	324	17	3		16
	Heavy oil	950	11					1		34
UK - Ireland 2002 Saacke	Heavy oil	950				423	455	2		80
	Tallow	950			27	42	37	16		250
		950	5.5	1	32	226	27		33	8
France 2002	Tallow	950	7.8	3	68	424	108	13		54
Italy 2002	Gas	900	8	8	72	266		1	4	1
France 2002	Tallow	950	3.5	7	29	183	91	112	113	43
		950	4.4	253	30	416	117	44		27
		950	5.6	21	6	428	67	46		30
Italy 2003	Tallow	900	13.5	1	4	377	157		61	22
Slovakia 2006	Gas	900	11	29	18	663	145	37	5	5
Slovakia 2007	Gas	900	11	17	2	302	109	29		83
Italy 2002	Gas	800	8.1			58				
		880	7.9			66				



Nation and year	Fuel	T	O ₂	Referred at O ₂ 11% in volume						
				C.O.T.	CO	NO ₂	SO ₂	NH ₃	HCl	Dust
		°C	%	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
		910	7.8			70				
		930	8.7			70				
	Tallow	815	10.1			69				
		840	11.4			66				
		850	10.5			68				
		850	9.9		1	196				
		890	10		2	213				

4 CONCLUSION

The particular measurements were carried out on equipment in European countries after several years, we occupy different types of fuel gas and heavy fuel oil as well as animal fats. In the table we can compare the different values for different fuels. It is likely that the device must have developed expertise in the operation which is intended specific emission limits. Also, the measured values can vary depending on the combustion air pollution.

In order to reduce the economic costs, we would recommend the use of alternative fuels (animal fat, heavy fuel oil). Processing of fresh raw materials which also coincides with the formation of emissions, and consequently the amount of the fee for the amount of pollutants they release.

5 REFERENCES

ANEJA, V.P.; SCHLESINGER, W.H.; NIYOGI, D.; JENNINGS, G.; GILLIAM, W.; KNIGHTON, R.E.; DUKE, C.S.; BLUNDEN, J.; KRISHNAN, S. EMERGING: National Research Needs for Agricultural Air Quality; Eos. Trans. AGU 2006, 87

MEEKER, D.L.: Essential Rendering, Kirby Lithographic Company, Inc. Arlington, Virginia, 2006, s. 303, ISBN: 0-9654660-3-5

BABCOCK WANSON GROUPE (n.d.) Retrieved January 3, 2010 from http://www.babcock-wanson.co.uk/detail3.aspx?products_oxidiser_deo

Regulations of Ministry of Environment SR (2002-2003). Retrieved January 5, 2010 from <http://zbierka.sk/zz/predpisy/default.aspx?PredpisID=16681&FileName=02z478&Rocnik=2002>

<http://zbierka.sk/zz/predpisy/default.aspx?PredpisID=17410&FileName=03z408&Rocnik=2003>



<http://zbierka.sk/zz/predpisy/default.aspx?PredpisID=16915&FileName=02z706&Rocnik=2002>

<http://zbierka.sk/zz/predpisy/default.aspx?PredpisID=17184&FileName=03z202&Rocnik=2003>

ACKNOWLEDGEMENT

The paper was solved within of solution´s project MŠ SR KEGA 3/64331/08. Determination of the characteristics of the quantification of emissions and air quality indicators in terms of European legislation.

Lektoroval: Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Marián ČERY, Ovocinárska 23, 949 01 Nitra

e-mail : marian.cery@gmail.com

doc. Ing Ivan JANOŠKO, CSc., Katedra dopravy a manipulácie SPU v Nitre, Technická fakulta SPU v Nitre, Tr. A.Hlinku 2, 949 76 Nitra, e-mail: Ivan.Janosko@uniag.sk



OBNOVITELNÉ ZDROJE ENERGIE AKO NÁSTROJ ZNIŽOVANIA EMISÍ CO₂ V OVZDUŠÍ

RENEWABLE ENERGY SOURCES AS A TOOL FOR CO₂ EMISSIONS REDUCTION IN THE ATMOSPHERE

Jozef FIALA - Tomáš BOLEMAN – Kristína GERULOVÁ



„Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ“.

ABSTRACT: Total world energy consumption constantly increases. Basically, amount of CO₂ emissions in the atmosphere increase in same rate, mainly because of utilization of primary energy sources. CO₂ emissions charge the atmosphere in global range, and its increase in the atmosphere is considered to be main reason of global warming. One of the ways how to reduce CO₂ in the atmosphere is utilization of renewable energy sources. This contribution deals with possibilities of renewable energy sources utilization within project Hybrid electric energy resource, which is realized in Faculty of materials, science and technology STU in Trnava.

Key words: CO₂ emissions reduction, renewable energy sources, project Hybrid electric energy resource

ABSTRAKT: Celková spotreba energie vo svete sa neustále zvyšuje. V podstate rovnakým tempom rastie množstvo emisií CO₂ v atmosfére hlavne v dôsledku využívania primárnych zdrojov energie. Emisie CO₂ zaťažujú ovzdušie v globálnom meradle a jej nárast v ovzduší je považovaný za hlavnú príčinu globálneho otepľovania. Jedným zo spôsobov redukcie CO₂ v ovzduší je využívanie energetických zdrojov na báze obnoviteľných zdrojov energie. Tento príspevok sa zaoberá možnosťami využitia obnoviteľných zdrojov energie v rámci projektu Hybridný elektrický zdroj, ktorý sa realizuje na Materiálovotechnologickej fakulte STU so sídlom v Trnave.

Kľúčové slová: znižovanie emisií CO₂, obnoviteľné zdroje energie, projektu Hybridný elektrický zdroj

ÚVOD

Spotreba energie vo všetkých jej konečných užívateľských formách veľmi rýchlo stúpa. I keď sa zlepšuje účinnosť energetických transformácií od primárnych energetických foriem energie až k ich konečným formám, spotreba primárnych energetických zdrojov veľmi rýchlo vzrastá. Je to spôsobené jednak rozvíjajúcou sa ekonomikou, zvyšujúcim sa počtom obyvateľov planéty a ich rastúcimi civilizačnými požiadavkami. Spotreba energie na Zemi je vo všeobecnosti najviac spájaná predovšetkým s elektrickou energiou. Avšak v ekonomicky a priemyselne vyspelých krajinách, ktoré spotrebúvajú rozhodujúcu časť primárnych energetických zdrojov, je na výrobu elektrickej energie spotrebovaná asi iba jedna štvrtina všetkých primárnych zdrojov. Približne polovica primárnych energetických zdrojov je spotrebovaná na výrobu tepla (hlavne vykurovanie a ohrev vody). Posledná štvrtina je spotrebovaná v doprave, prostredníctvom najkvalitnejšieho fosílného paliva - ropy.



Tento podiel spotreby primárnych zdrojov energie vzrastá pomerne rýchlo a rozširuje sa na úkor spotreby týchto zdrojov na výrobu elektriny a tepla.

Využívanie fosílnych palív je ale spojené hlavne s ekologickými problémami, ktoré sa spolu s vyčerpaním týchto prírodných zdrojov javia ako globálny energetický a ekologický problém ľudstva. Spaľovanie fosílnych palív produkuje oxid uhličitý CO₂, ktorého obsah v atmosfére stále stúpa. Patrí medzi tzv. skleníkové plyny a rast jeho koncentrácie v ovzduší narušuje tepelnú bilanciu Zeme, čo vedie k zvyšovaniu teploty (Murtinger, 2007). Dnešná koncentrácia CO₂ v ovzduší predstavuje asi 380 ppm(v) (objemová koncentrácia vyjadrená v počte častíc na milión) a je asi o 36 % vyššia než pred výraznejším rozbehom priemyselnej éry v polovici osemnásteho storočia (Kadrnožka, 2007). I naďalej sa bude koncentrácia CO₂ v ovzduší rýchlo zvyšovať, pretože intenzívnou ťažbou a spaľovaním fosílnych palív sú ročne vyprodukované miliardy ton CO₂ vypúšťané do ovzdušia.

Prostriedky pre znižovanie produkcie CO₂ môžu byť viaceré. Dnešný spotrebiteľský životný štýl v tzv. rozvinutých krajinách je v rozpore s požiadavkami trvalo udržateľného rozvoja na Zemi. Nejde len o nadmernú spotrebu energetických zdrojov ako takých, ale aj o spotrebu najrôznejších materiálov a teda čerpanie surovínových zdrojov. Pri ťažbe a spracovaní surovín na konečné materiálové polotovary a vlastné výrobky je potreba veľkého množstva energie. Tiež vzniká ohromné množstvo odpadov. Zásadné zmeny v doprave, predovšetkým nahradenie individuálnej dopravy za hromadnú by tiež viedli k podstatným energetickým úsporám. Ďalšími prostriedkami sú úspory energie v konečnej forme a taktiež zvýšenie účinnosti pri energetických transformáciách. Nepochybne budú pokračovať snahy o znižovanie produkcie CO₂ v elektrárňach na fosílna palivá – zvyšovaním účinnosti. K podstatným úsporám paliva dochádza aj pri kombinovanej výrobe tepla a elektriny. V doprave sa spotrebuje takmer jedna tretina primárnych zdrojov energie. V rozhodujúcej miere sa jedná o kvapalné palivá a tie sa spotrebujú predovšetkým v spaľovacích motoroch. Veľmi podstatným parametrom používaných spaľovacích motorov je vzhľadom k veľkému množstvu spáleného paliva a jeho pomerne vysokej ceny ich účinnosť. Účinnosť následne určuje i množstvo vyprodukovaného CO₂ (Kadrnožka, 2007). Veľmi významným prostriedkom na znižovanie CO₂ v ovzduší je využívanie obnoviteľných zdrojov energie (OZE). OZE zatiaľ nemôžu zohrať v probléme globálneho otepľovania podstatnú úlohu, je však nevyhnutné ich využívať všade tam, kde prinášajú súhrnný energetický a ekologický efekt.

1 OBNOVITELNÉ ZDROJE ENERGIE

Obnoviteľné zdroje energie predstavujú v našich podmienkach rôzne podoby slnečného žiarenia. Energia vody, vetra, biomasy dokonca aj teplo vo vzduchu existujú iba vďaka tomu, že na Zem neustále dopadá nesmierne množstvo energie zo Slnka. Tejto energie je miliónkrát viac, než sme schopní spotrebovať (Beranovský, 2004). Definícia obnoviteľných zdrojov energie podľa Renewable Energy Working Party (REWP), ktorá pracuje v rámci Medzinárodnej energetickej agentúry (IEA):

„Obnoviteľná energia je získavaná z prírodných procesov, ktoré sú neustále dopĺňané. V jej rôznych formách je čerpaná priamo alebo nepriamo zo slnka alebo z tepla generovaného hlboko vo vnútri Zeme. Táto definícia zahŕňa tieto formy obnoviteľnej energie: slnko, vietor, oceán, malé vodné zdroje, biomasa, geotermálne zdroje, biopalivá a vodík z obnoviteľných zdrojov“ (Boleman, 2009).



Slovenská legislatíva definuje pojem OZE v zákone č. 309/2009 o podpore obnoviteľných zdrojov energie a vysoko účinnej kombinovanej výroby ako:

„Obnoviteľným zdrojom energie je nefosílny zdroj energie, ktorého energetický potenciál sa trvalo obnovuje prírodnými procesmi alebo činnosťou ľudí, a ide o tieto zdroje: vodná energia, slnečná energia, veterná energia, geotermálna energia, biomasa vrátane všetkých produktov jej spracovania, bioplyn, skládkový plyn, plyn z čistiarní odpadových vôd, biometán (Zákon č. 309/2009 Z.z.).

Slnečná energia a z nej pochádzajúce obnoviteľné zdroje energie – veterná, vodná a biomasa môžu byť využité na výrobu všetkých foriem energie, ktoré dnes ľudstvo využíva. Slnko je najväčším a skoro nevyčerpatelným zdrojom energie pre Zem, je jediným zdrojom energie, na ktorý sa ľudstvo môže úplne spoľahnúť (Cenka, 2001). Slnko vyžaruje viac ako pätnásťtisíc násobné množstvo energie ako sa na Zemi spotrebuje. Teda jeho ponuka energie ľudstvu je vlastne skoro neobmedzená. Technika sa musí zamerať na to, ako takéto množstvo slnečnej energie nazhromaždiť (akumulovať) tak, aby bolo využiteľné, napr. v zime. (Klenovčanová, 2006) Dnešné technické schopnosti sú však žiaľ dosť obmedzené. Problémom je aj fakt, že jej plošná hustota je relatívne nízka a k jej získavaniu sú nutné technické zariadenia. I pre svoje problémy sa však slnečná energia môže stať veľmi významným pomocníkom pri znižovaní spotreby fosílnych palív, rozhodne však zatiaľ nejde o spôsob, ktorý by mohol fosílnu palivá úplne nahradiť (Belica, 2006). Podľa toho, v akej forme bude slnečná energia využitá, pomocou akých technických prostriedkov, hovoríme o jej pasívnom alebo aktívnom používaní. Pasívne využitie je relatívne najjednoduchšou formou a spôsobom získavania slnečnej energie. S technickým pokrokom sa však pasívne využitie stalo doslova samostatnou vedou a poznatky sú uplatňované hlavne v architektúre (zimné záhrady, strešné okná). Pre aktívne využitie slnečnej energie máme dnes k dispozícii priemyselne vyrábané zariadenia s vysokou technickou dokonalosťou. Na začiatku boli slnečné kolektory používané iba pre ohrev úžitkovej vody a vody v bazénoch. Dnes sú tiež uplatňované pre dokurovanie v rodinných domoch. Je však možné ich využiť tiež v množstve technologických zariadení v priemysle a v poľnohospodárstve a v poslednej dobe začínajú byť solárne zariadenia využívané taktiež pre tzv. solárne chladenie. Fotovoltické panely slúžia k premene dopadajúceho slnečného žiarenia priamo na elektrinu. Pre ich vysoké investičné náklady sa u nás objavujú zatiaľ sporadicky (parkovacie automaty, záhradné osvetlenie, dopravné značenie, ale aj prvé fotovoltické elektrárne). V súvislosti so zmenami v ekonomickej sfére však pomaly klesá i cena týchto zariadení a možno sa veľmi skoro dočkáme ich širšieho uplatnenia v oblasti občianskej a bytovej výstavby (Belica, 2006, Murtinger, 2006).

Biomasa je jediný energetický zdroj obsahujúci uhlík, ktorý je dostatočne veľký na to, aby mohol nahradiť fosílnu palivá. Biomasa je CO₂ neutrálna, pretože pri spaľovaní alebo rozklade biomasy vzniká rovnaké množstvo CO₂ ako je spotrebované pri vytvorení biomasy fotosyntézou. Pod biomasou sa rozumie každý nefosílny organický zdroj obsahujúci viazanú chemickú energiu, t. j. všetka vodná a suchozemská vegetácia, biomasa v odpade – komunálnom, poľnohospodárskom (zvyšky z rastlinnej a živočíšnej výroby) a priemyselnom (najmä lesníckom a drevárskom). Biomasa v podobe rastlín je chemicky zakonzervovaná slnečná energia (Boleman, 2009).

Spôsob využitia biomasy k energetickým účelom je do značnej miery predurčený fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami biomasy. Veľmi dôležitým parametrom je vlhkosť, resp. obsah sušiny v biomase.



Z principiálneho hľadiska môžeme rozlíšiť niekoľko spôsobov získavania energie z biomasy:

1. termochemická premena biomasy (suché procesy využitia biomasy):
 - a. spaľovanie
 - b. termochemické spracovanie s cieľom zvýšenia kvality biopalivá - sem patrí napr. pyrolýza (výroba dreveného uhlia) alebo splyňovanie.
2. biochemická premena (mokré procesy využitia biomasy):
 - a. alkoholové kvasenie (fermentácia) – výsledkom je bioetanol, ktorý sa môže vyrábať s cukornatých, škrobnatých a lignocelulóзовých materiálov. Bioetanol slúži ako pohonná látka v spaľovacích motoroch.
 - b. metánové kvasenie - výsledkom metánového kvasenia je bioplyn a fermentovaný zvyšok organickej látky. Bioplyn obsahuje dva majoritné plyny: metán (CH_4 , podiel 50 až 75%) a oxid uhličitý (CO_2 , podiel 25 až 50 %) a množstvo ďalších minoritných plynov v malých množstvách. Bioplyn je možné využiť na spaľovanie, v kogeneračnej jednotke, v palivovom článku a ako pohonnú látku do mobilných a stacionárnych motorov.
3. fyzikálna a chemická premena biomasy:
 - a. mechanicky (briketovanie, peletovanie, lisovanie, atď.)
 - b. chemicky (esterifikácia surových bioolejov)
4. získavanie odpadového tepla pri spracovaní biomasy: napr. pri kompostovaní, aeróbnom čistení odpadových vôd, atď (Murtinger, 2006, Pastorek, 2004).

Vodná energia je klasický príklad obnoviteľného zdroja energie a jej využívania často prináša aj ďalšie pozitívne vplyvy na životné prostredie a krajinu. Vodná energia je trvalý, nevyčerpatelný, stále sa obnovujúci zdroj, ktorý šetrí úmerné množstvo paliva a náklady na jeho ťažbu (a s tým často spojenú i devastáciu krajiny), dopravu a uloženie odpadu (Hodák, 2003). Je to pohotovosť zdroj, ktorý dokáže rýchlo (v priebehu niekoľkých sekúnd) reagovať na zmeny zaťaženia v elektrizačnej sústave, vyžaduje veľmi nízke prevádzkové náklady pri dlhej životnosti a vysokom počte prevádzkových hodín. Pri citlivom a technicky správnom riešení nespôsobuje devastáciu prírodného prostredia a celkové zhodnotenie všetkých efektov ukazuje využitie vodnej energie ako ekologicky prínosné, t.j. neznečisťuje ovzdušie a neprodukuje odpad (na rozdiel od popolčeka, ktorý sa produkuje v tepelných elektrárnach, alebo jadrového odpadu z jadrových elektrární), ktorý treba následne skladovať, resp. nejakým spôsobom likvidovať (Dušička, 2008).

Riadený a cielený proces výroby elektrickej energie prebieha vo vodných elektrárnach (dielach). Väčšina konvenčných vodných elektrární pozostáva z nasledujúcich častí:

- priehrada, ktorá reguluje prítok a vytvára potrebný spád vody,
- priehradné jazero je formou uskladnenej energie (niektoré vodné elektrárne využívajú namiesto priehrady privádzací kanál, ktorý odvádza vodu z vodného toku k turbíne),
- turbína, ktorá sa otáča v dôsledku tlaku vody dopadajúcej na jej lopatky (napr. Peltonova, Francisova, Kaplanova, Bánkiho),
- generátor, ktorý je pripojený k turbíne a vyrába elektrickú energiu,
- transformátor, ktorý mení elektrickú energiu vyrobenú generátorom na napätie využiteľné v elektrickej sieti (Boleman, 2009).

Medzi ďalšie obnoviteľné zdroje samozrejme patrí veterná a geotermálna energia, ktorá má samozrejme taktiež priaznivé vplyvy na životné prostredie, keďže pri výrobe energie nevznikajú a neunikajú žiadne škodlivé emisie. Týmto zdrojom sa avšak tento článok nebude



venovať, pretože v projekte, ktorý je opísaný v nasledujúcej kapitole tieto obnoviteľné zdroje energie nefigurujú.

2 PROJEKT HYBRIDNÝ ELEKTRICKÝ ZDROJ

Projekt „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“ je obsahovo zameraný na progresívne technické možnosti využívania obnoviteľných zdrojov energie, čo úzko súvisí s problematikou trvalo udržateľného rozvoja a ochrany životného prostredia. Samotný projekt bude realizovaný na Ústave bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva (ďalej ÚBEI), Materiálovotechnologickej fakulte Slovenskej technickej univerzity (ďalej MTF STU) so sídlom v Trnave. Na ÚBEI je už v prevádzke solárne laboratórium s inštalovanými solárnymi kolektormi a fotovoltickými panelmi, kde konkrétne fotovoltický systém ušetril počas svojej prevádzky 521 kg emisií CO₂.

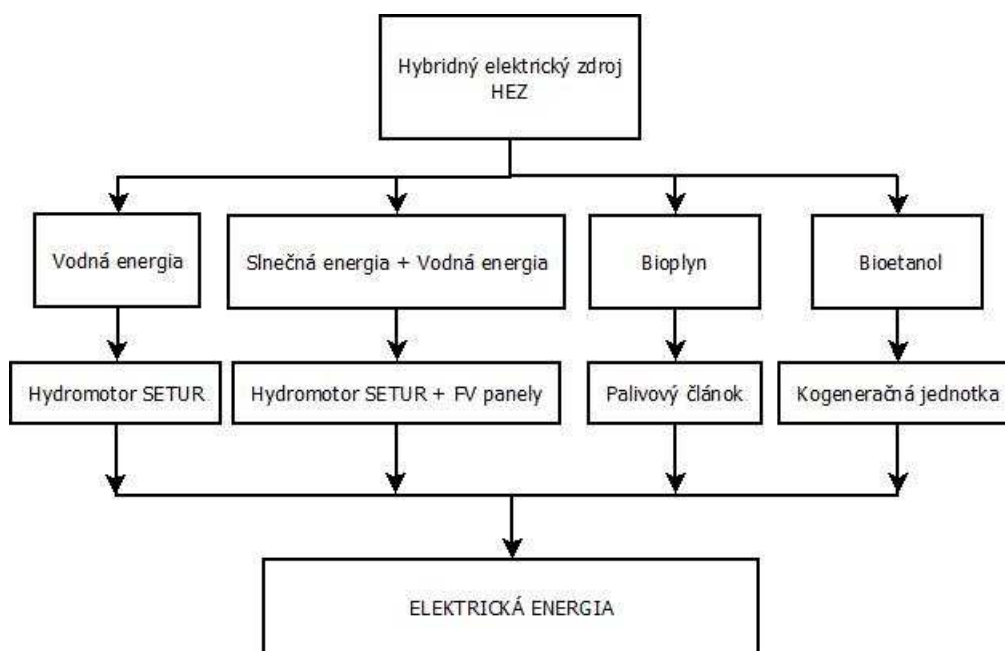
Opis projektu Hybridného elektrického zdroja je znázornený v Tab. 1.

Tab. 1 Opis projektu HEZ [30]

Názov projektu	Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie (ďalej HEZ)
Žiadateľ	Slovenská technická univerzita v Bratislave
Celkové výdavky projektu	495 675,82 €
Začiatok / Trvanie projektu	Január 2010 / 30 mesiacov
Miesto realizácie projektu	ÚBEI, Botanická 49, 917 24 Trnava
Operačný program	Výskum a vývoj
Spolufinancovaný fondom	Európsky fond regionálneho rozvoja
Prioritná os	2 Podpora výskumu a vývoja
IMTS kód projektu	26220220056
Kód výzvy	OPVaV-2008/2.2/01-SORO

2.1 Ciele projektu

Ciele projektu HEZ sa rozdeľujú na strategické ciele a špecifické ciele. Strategickým cieľom projektu je zhotovenie prototypu hybridného zdroja na báze OZE (hydropotenciál, slnečná energia, bioplyn a bioetanol z biomasy) pre dlhodobé testovanie a propagáciu. Myšlienkou je spropagovať viaceré obnoviteľné zdroje na jednom mieste. Výstupom hybridného zdroja je elektrická energia (obr.1), ktorá je vyrábaná z rôznych druhov energie (slnečná a vodná energia, energia z biomasy).



Obr. 1 Hybridný elektrický zdroj

Daný strategický cieľ sa rozdeľuje do štyroch špecifických cieľov, ktoré zahŕňajú už jednotlivé OZE alebo ich kombináciu:

1. Zhotovenie prototypu malého hydroenergetického zdroja s hydromotorom Setur pre výrobu elektrickej energie a čerpanie tekutín - prototyp bude slúžiť na demonštratívnu ukážku využitia vodnej energie pomocou vodnej turbíny Setur. Malý hydroenergetický zdroj s odval'ovacím tekutinovým strojom je patentovo chránené hydraulické zariadenie, ktoré pracuje na odlišnom hydrodynamickom princípe, než známe typy hydromotorov. Je to jednoduché zariadenie, ktoré dokáže pracovať aj pri podmienkach malých úrovní hydropotenciálu (toky s malým prietokom a spádom). S účinnosťou 55-75 % dokáže premieňať energiu vodných tokov na mechanickú energiu, ktorá sa dá využiť pre rôzne aplikácie.
2. Zhotovenie prototypu fotovoltického zdroja v kombinácii s hydromotorom Setur - prototyp bude slúžiť na výrobu elektrickej energie pomocou kombinovaných zdrojov vodnej a slnečnej energie, v zastúpení hydromotorom Setur a fotovoltickými panelmi. Vyrobená elektrická energia bude slúžiť pre elektrochemickú produkciu vodíka, ako i na výrobu chlóru pre dezinfekciu vody a galvanické pokovovanie. Vzniknutý vodík sa následne využije v palivovom článku na produkciu energie. Tieto odvetvia sú rozvinuté na Ústave vďaka riešeným bakalárskym a diplomovým prácam.
3. Zhotovenie a testovanie prototypu zariadenia na produkciu bioplynu z lignocelulózovej biomasy pre výrobu elektrickej energie pomocou palivových článkov – Cieľom aktivity je vytvoriť riadený proces výroby bioplynu v zmenšenom meradle. Biomasa, s ktorou sa uvažuje pri výrobe bioplynu, pochádza z neďalekej botanickej záhrady a okolitých trávnatých plôch. Túto biomasu je nutné pred samotným procesom upraviť a na to slúži zariadenie na prípravu biomasy. Srdcom celého systému je fermentor, kde prebieha samotný proces výroby bioplynu.



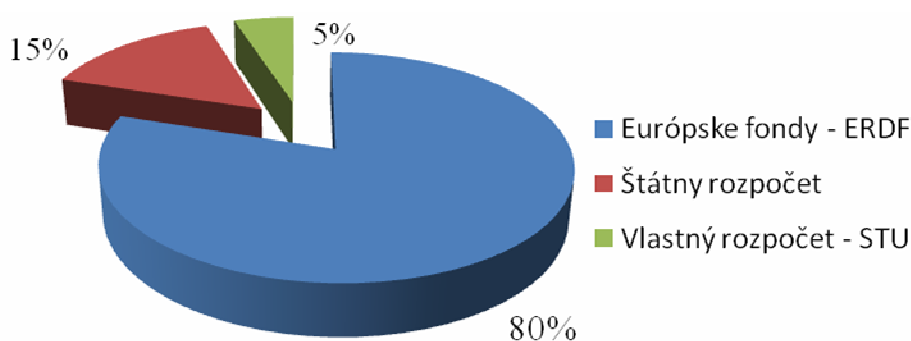
Fermentor musí obsahovať termostat a miešadlo na vytvorenie optimálnych podmienok fermentácie. Vytvorený bioplyn sa bude skladovať v zásobníku bioplynu odkiaľ sa bude privádzať do palivového článku. Samozrejme, bioplyn musí byť pred samotným proces vyčistený, čo zaisť filter s aktívnym uhlím a vyčistený bioplyn sa následne reformuje na vodík, ktorý je palivom do palivového článku.

4. Zhotovenie zariadenia na produkciu bioetanolu z lignocelulózovej biomasy pre výrobu elektrickej a tepelnej energie pomocou kogeneračnej jednotky - cieľom aktivity je výroba bioetanolu z lignocelulózovej biomasy, ktorého výroba je náročnejšia ako pri využití cukornatých rastlín. Výroba bioetanolu závisí od vstupnej suroviny a z toho vyplývajúcej jednoduchosti ako z nej získať jednoduché cukry (sacharidy). Sacharidy z cukornatých surovín môžu byť fermentované priamo na bioetanol. Výroba bioetanolu zo škrobnatých plodín vyžaduje rozklad škrobu na jednoduchšie cukry, po ktorej nasleduje fermentácia.

Výroba bioetanolu z lignocelulózovej biomasy je komplikovanejšia, pretože štruktúra týchto materiálov je zložitejšia a teda i získavanie sacharidov. Prvým krokom je predúprava materiálu, nasleduje rozklad (hydrolýza) celulózy. Hydrolýzou získaná zmes sacharidov je následne fermentovaná a posledným krokom je izolácia bioetanolu z média, ktorá sa realizuje destiláciou. Vyrobený bioetanol sa následne využije v kogeneračnej jednotke na výrobu elektrickej energie.

2.2 Rozpočet projektu

Realizácia projektu HEZ je veľmi náročná z hľadiska financovania hlavne z toho dôvodu, že financie pochádzajú z rôznych, viacerých zdrojov. Na obr. 2 je priblížený pôvod a veľkosť jednotlivých finančných zdrojov.



Obr. 2 Rozpočet financovania projektu

Celkové oprávnené náklady na realizáciu aktivít projektu predstavujú sumu 468 537,7 €. Finančné prostriedky projektu sú získané celkovo z troch zdrojov:

- 80 % financií poskytujú ERDF: suma predstavuje 398 257,040 €.
- 15 % financií je získaných zo štátneho rozpočtu: suma predstavuje 46 853,77 €.
- 5 % financií zabezpečuje prijímateľ z vlastného zdroja: suma predstavuje 23 423,89 €.

Systém financovania projektu sa koná spôsobom predfinancovania a refundácie.



2.3 Zámer projektu

Prototyp hybridného elektrického zdroja bude slúžiť na propagačné a vzdelávacie účely, to znamená, že prototyp bude prístupný širokej i odbornej verejnosti. Cieľom je informovať o produkcii elektrickej energie z obnoviteľných zdrojov energie aj s demonštračnou ukážkou jednotlivých zdrojov v zmenšenom meradle. V neposlednom rade bude prototyp slúžiť študentom univerzity pri spracovávaní bakalárskych, diplomových a dizertačných prác.

ZÁVER

Nové možnosti využívania OZE sú predmetom celosvetového výskumu, pretože sú zatiaľ jediným adekvátnym riešením náhrady fosílnych palív, aj keď samozrejme v dnešnej dobe nie je možné fosílnu palivá plnohodnotne nahradiť obnoviteľnými zdrojmi. Je známe, že spaľovaním fosílnych palív sa podporuje globálne otepľovanie. Tu sa vidí ako riešenie opäť využívanie obnoviteľných zdrojov energie, ktorých využívaním sa neprodukuje žiadne škodlivé emisie. Je dôležité, aby sa tieto zdroje propagovali a dostávali do povedomia obyčajných ľudí. Takúto propagáciu zabezpečuje aj projekt Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie. M+F STU so sídlom v Trnave, ÚBEI sa dlhoročne venuje využívaniu, propagácii, konzultačnej činnosti, ako aj štúdiu nových možností OZE a ich dopadov na ŽP. Na pracovisku je vybudované technicko-poradenské laboratórium s praktickými modelmi zariadení pre využitie hydropotenciálu a slnečnej energie, pomocou ktorých sa realizuje dlhodobé hodnotenie a testovanie ich funkčnosti, ekonomických a bezpečnostných aspektov. Na pracovisku sú zhromaždené informácie a skúsenosti o ďalších netradičných progresívnych možnostiach využívania OZE, ktoré možno vhodne aplikovať do prototypu hybridného elektrického zdroja, čím sa rozšíria chýbajúce možnosti ďalšej výskumnej a vývojovej činnosti na pracovisku, ako aj možnosti využitia pri laboratórnych cvičeniach, realizácii diplomových a dizertačných prác a pod.

LITERATÚRA

BELICA, P. a kol. *Průvodce energetickými úsporami a obnovitelnými zdroji energie*. Valašské Meziříčí : Regionální energetické centrum, 2006. 89 s. ISBN 80-903680-1-8

BERANOVSKÝ, J., TRUXA, J., a kol. , *Alternativní energie pro váš dům*. Brno : ERA, 2004. ISBN 80-86517-59-4

BOLEMAN, T., FIALA, J. *Obnovitelné zdroje energie*. Trnava : Tlačové štúdio Váry, 2009. 72 s. ISBN 978-80-89422-07-4

CENKA, M., a kol. *Obnovitelné zdroje energie*. Praha : FCC PUBLIC, 2001. 208 s. ISBN 80-901985-8-9

DUŠIČKA, P., HODÁK, T., ŠULEK, P. *Využitie primárneho hydroenergetického potenciálu na Slovensku*. In TZB HAUSTECHNIK, 2008, č. 5.

HODÁK T., GABRIEL P., DUŠIČKA P., ČIHÁK F. *Malé vodní elektrárny*. Bratislava : Jaga Group, 2003. 175 s. ISBN: 80-88905-45-1



KADRNOŽKA, J. Energie a globální oteplování. Brno : VUTIUM, 2007. 190 s. ISBN 80214-2919-4

KLENOVČANOVÁ, A., IMRIŠ, I. Zdroje a premeny energie, Prešov : MANACON, 2006. ISBN 80-89040-29-2

MURTINGER, K., BERANOVSKÝ, J. Energie z biomasy. Brno : ERA, 2006. 94 s. ISBN: 80-7366-071-7

MURTINGER, K. a kol. Fotovoltaika – elektřina ze slunce. Brno : ERA, 2007. ISBN 978-80-7366-100-7

MURTINGER, K., TRUXA, J. Solární energie pro váš dům. Brno : ERA, 2006. ISBN 80-7366-076-8

PASTOREK, Z., KÁRA, J., JEVIČ, P., *Biomasa - obnovitelný zdroj energie*. Praha : FCC PUBLIC, 2004. 288 s. ISBN 80-86534-06-5

Zákon č. 309/2009 Z.z. o podpore obnoviteľných zdrojov energie a vysoko účinnej kombinovanej výroby o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Príspevok bol spracovaný v rámci projektu (50:50): OPVaV-2008/2.2/01-SORO, (ITMS 26220220056) „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“, APVV LPP -0171-07 „Prírodné javy v experimentoch pre malých aj veľkých“.

Lektoroval: doc. Ing. Jozef Černecký, CSc.

Kontaktná adresa:

Ing. Jozef Fiala, Katedra environmentálneho inžinierstva, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Botanická 49, 917 24 Trnava



VYUŽITIE OZONIZÁCIE PRE REDUKCIU EMISÍÍ PRCHAVÝCH LÁTOK DO OVZDUŠIA

UTILIZATION OF OZONIZATION FOR REDUCTION OF EMITTED VOLATILE COMPOUNDS TO THE ATMOSPHERE

Stanislav HOSTIN

ABSTRACT: In contribution are describing practical experiences about study of reduction volatile substances emitted to atmosphere from any materials by ozonization.

Key words: volatile organic compounds, volatile aromatic compounds, ozonization, head space gas chromatography.

ABSTRAKT: V príspevku sú popísané praktické skúsenosti zo štúdia využitia ozonizácie pre redukciu prchavých látok unikajúcich do ovzdušia z rôznych materiálov.

Kľúčové slová: prchavé organické látky, prchavé aromatické látky, ozonizácia, head space plynová chromatografia.

ÚVOD

V rôznych oblastiach priemyselnej činnosti, ale aj v bežnom živote sú známe viaceré procesy, ktoré sú charakteristické únikom nežiaducich prchavých látok do ovzdušia (prchavé organické látky, ako napr. rozpúšťadlá pri povrchovej úprave materiálov a pod.). Tieto prchavé látky môžu mať negatívny vplyv na pracovné prostredie alebo okolité životné prostredie.

Ďalšiu skupinu nežiaducich látok unikajúcich do prostredia tvoria senzoricky obťažujúce aromatické látky. Z tohto hľadiska sú významné mnohé vedľajšie a odpadové materiály, ktoré môžu pri transporte, ale najmä pri rôznych metódach nakladania s nimi vykazovať problémy s nežiaducim zápachom, ktoré často súvisia s mikrobiologickou kontamináciou a rizikom šírenia nebezpečných infekcií (napríklad pri skladovaní).

Na elimináciu úniku prchavých látok do ovzdušia sa využívajú viaceré metódy, napr. destilácia, dezodorizácia, adsorpcia, absorpcia alebo sa využívajú rôzne chemické reakcie. Z nich sa najčastejšie využíva zachytávanie na kolónach s rôznymi adsorpčnými materiálmi, alebo na biofiltroch s ich biologickým odbúravaním, ktoré sú inštalované v odsávacích alebo klimatizačných systémoch. Popri dobrej účinnosti majú tieto metódy aj niektoré nevýhody, ktoré súvisia najmä s vysokými prevádzkovými nákladmi, možnosťami mikrobiálnej kontaminácie adsorpčných materiálov, ako aj vysokými nákladmi na ich likvidáciu.

Pre zvýšenie účinnosti, ale aj pre zníženie nedostatkov pri použití klasických metód zachytávania prchavých látok sa začínajú využívať aj progresívne oxidačné metódy (POM) vo vzdušnom prostredí, ktoré v kombinácii s adsorpčnými metódami majú veľkú perspektívu. Z týchto metód má najvýraznejšie postavenie ozón, ktorý sa využíva na oxidáciu látok vo vzduchu prostredníctvom generovania ozonizovaného vzduchu v ionizačných zariadeniach – ozonizátoroch.

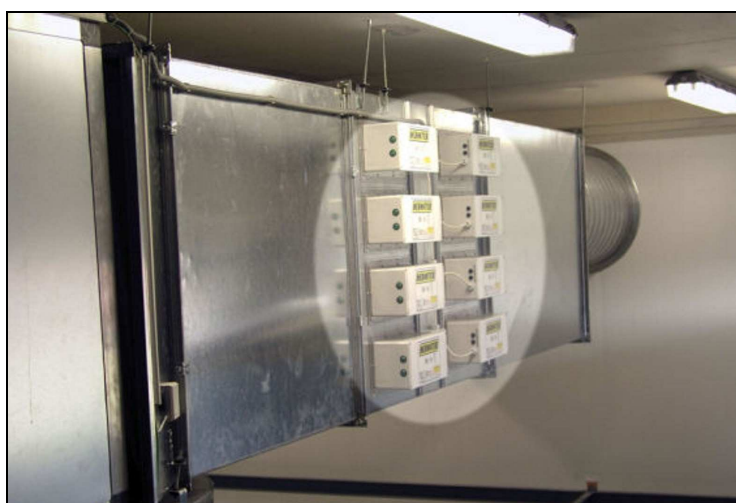


Tejto problematike sa na Slovensku venuje firma Hivus s.r.o., výrobca a dodávateľ ozonizačných zariadení, ktorá výrazne rozširuje možnosti využitia ozonizácie v rôznych odvetviach priemyslu, poľnohospodárstva, potravinárstva, zdravotníctva, dopravy a pod.

Najrozšírenejšie aplikácie ozonizačných zariadení sa uplatňujú najmä pri dezinfekcii pracovného ovzdušia v potravinárstve. Ozonizačné zariadenia sa môžu inštalovať buď ako samostatné klimatizačné jednotky umiestnené napr. na stene v dotknutých miestnostiach, výhodnejšie je však zabudovanie do vzduchotechnických systémov, v ktorých možno pomocou snímačov koncentrácie ozónu a regulácie zabezpečiť vhodnú koncentráciu ozonizovaného vzduchu. Niektoré príklady využitia ozonizácie v potravinárstve sú zobrazené na obr. 1 a 2. Ďalšie možnosti využitia ozonizátorov pre dezinfekciu sú uvedené na stránkach www.hivus.sk.



Obrázok 1 Inštalácia nástenných ozonizačných zariadení pre dezinfekciu miestnosti osušovania syrov.



Obrázok 2 Meracia a regulačná časť ozonizačného zariadenia inštalovaného v centrálnej klimatizácii pri výrobe sójového syra.



Rozšírenie nachádzajú ozonizačné zariadenia aj pre deodorizáciu priestorov a miestností, t.j. pre elimináciu obťažujúcich zápachov a vôní. Prakticky sa realizovali inštalácie týchto zariadení napr. pre elimináciu zápachu v miestnostiach domového odpadu, v čistiarňach odpadových vôd, v prečerpávacích staniciach splaškových vôd, kafilériách, pri spracovaní rýb, jedálňach, WC, letiskových priestoroch, staničných priestoroch metra, domácnostiach, chatách, pivniciach, v kancelárskych a poštových priestoroch, zadymených priestoroch po požiaroch, zábavných priestoroch, teráriách, zdravotníckych zariadeniach, na fekálnych vozidlách a iné (Kocian, 2010).

Možnosti praktického využitia ozonizácie firma rozvíja aj v kontakte s výskumnými pracoviskami, najmä s univerzitami na Slovensku. Vďaka poskytnutým ozonizačným zariadeniam sa mohli realizovať viaceré výskumné aktivity, z ktorých vyplynuli netradičné aplikácie, najmä pri mokrej eliminácii niektorých organických látok, ktoré sú založené na princípoch POM, pri úprave lignocelulózovej biomasy pre výrobu bioetanolu (Blinová, 2009) a iné. Z posledných aktivít možno spomenúť najmä práce týkajúce sa problematiky eliminácie polyaromatických uhl'ovodíkov (PAU) (Kopáčiková, 2010).

Významná časť výskumnej aktivity využitia ozonizácie sa týkala aj eliminácie prchavých organických látok, ako nositeľov obťažujúcich zápachov a vôní. Konkrétne výsledky prác sú zhrnuté v (Hostin, 2004, 2005, 2007).

V súčasnosti je výskumná spolupráca orientovaná na štúdium možnosti kombinácie sorpčných metód zachytávania prchavých látok v kombinácii s ozonizáciou, pri použití niektorých cenovo dostupných prírodných sorbentov. Cieľom práce bolo predbežne overiť takúto možnosť eliminácie prchavých látok spôsobujúcich nepríjemný zápach.

MATERIÁL A METÓDY

Pre overenie účinnosti adsorpcie s ozonizáciou sa za modelovú látku zvolil amoniak, ktorý sa uvoľňuje pri rozkladných procesoch prírodných látok, a to najmä pri chove dobytky a spôsobuje dominantný zápach.

Použitie adsorpčné materiály:

- Zeocem, a.s. Bystré, druh 2,5-5 mm,
- Mikeš Cat Litter (natural zeolit) – nasiakavé stelivo,
- BRAMI STRAW PELLETS – granulovaná podstielka zo slamy.

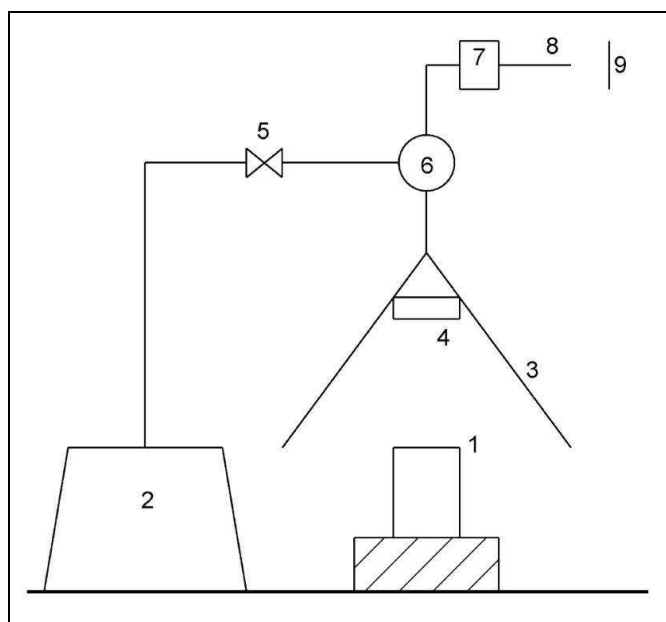
Pomôcky:

- Aparatúra na adsorpciu plynného amoniaku v kombinácii s ozonizáciou (obr. 3),
- generátor ozónu Dezoster typ PT-3E, výrobca Hivus s.r.o. Žilina,
- predvažovačky, laboratórne sklo, filtračný papier,
- roztok amoniaku (30 %), fenolftalein (alkoholový roztok).



Postup:

Do pokusnej aparatúry sa vložila kadička s 30 ml amoniaku a do adsorpčnej kolóny sa nasypal skúmaný adsorbent. Prítomnosť amoniaku na výstupe z aparatúry sa detekoval pomocou pásika vlhkého filtračného papiera napusteného fenolftaleinom, ako aj senzoricke, ovoniavaním výstupného prúdu vzduchu. Fialové sfarbenie papierika indikovalo prítomnosť amoniaku vo výstupnom prúde vzduchu. Činnosť aparatúry bola najskôr odskúšaná bez prítomnosti ozónu a aj bez prítomnosti adsorbenta. Potom boli postupne overené vlastnosti troch vzoriek adsorbentov. V súvislosti s odstraňovaním amoniaku z kontaminovaného ovzdušia treba poznamenať, že amoniak sa dobre rozpúšťa vo vode, v 1 l vody pri teplote 0 °C sa rozpúšťa 1200 l amoniaku a pri 20 °C asi 700 l amoniaku. Je to spôsobené chemickou štruktúrou oboch partnerov, amoniaku aj vody. Táto vlastnosť amoniaku bola využitá aj pri hodnotení jeho eliminácie zo vzduchu. Po odskúšaní adsorpčných vlastností uvedených adsorbentov boli urobené pokusy aj s adsorbentami navlhčenými vodou.



- 1 vzorka amoniaku
- 2 generátor ozónu s ventilátorom
- 3 digester
- 4 regulovateľný ventilátor
- 5 škrtiacia klapka
- 6 zmiešavač prúdov vzduchu
- 7 adsorbér
- 8 výstup
- 9 filtračný papierik s fenolftaleinom

Obrázok 3 Schéma aparatúry na overenie adsorpcie amoniaku na vybraných materiáloch v kombinácii s účinkom ozonizovaného vzduchu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky testovania eliminácie pár amoniaku v nasávanom prúde vzduchu sú zhrnuté v tabuľkách 1 až 4.



Tabuľka 1 Hodnotenie redukcie pár amoniaku vo vzduchu s využitím suchého adsorbentu ZEOCEM.

Adsorbent ZEOCEM a.s., 2,5 – 5,0 mm, 30 g, t = 20 °C		
Vzorka	Detekcia	
	senzoricky	fenolftalein
Vzduch s NH ₃ bez O ₃ a bez adsorbenta	intenzívna prítomnosť NH ₃	papierik sa okamžite farbí
Vzduch s NH ₃ bez O ₃ a s adsorbentom	intenzívna prítomnosť NH ₃ (miernejšia)	sfarbenie prebieha pomalšie
Vzduch s NH ₃ a O ₃ a s adsorbentom	bez zmeny	bez zmeny

Tabuľka 2 Hodnotenie redukcie pár amoniaku vo vzduchu s využitím navlhčeného adsorbentu ZEOCEM.

Adsorbent ZEOCEM a.s., 2,5 – 5,0 mm, 30 g, t = 20 °C		
Vzorka	Detekcia	
	senzoricky	fenolftalein
Vzduch s NH ₃ bez O ₃ a s navlhčeným adsorbentom	koncentrácia bez zmeny	sfarbenie intenzívne
Vzduch s NH ₃ a O ₃ a s mierne vlhkým adsorbentom	mierne nižšia intenzita NH ₃	sfarbenie slabšie
Vzduch s NH ₃ a O ₃ a s viac vlhkým adsorbentom	ako v predchádzajúcom prípade	ako v predchádzajúcom prípade

Tabuľka 3 Hodnotenie redukcie pár amoniaku vo vzduchu s využitím suchého adsorbentu CAT LITTER.

Adsorbent Mikeš CAT LITTER (natural zeolit), 30 g, t = 20 °C		
Vzorka	Detekcia	
	senzoricky	fenolftalein
Vzduch s NH ₃ bez O ₃ a s adsorbentom	intenzívna prítomnosť NH ₃	sfarbenie okamžité
Vzduch s NH ₃ a O ₃ a s adsorbentom	bez zmeny	bez zmeny



Tabuľka 4 Hodnotenie redukcie pár amoniaku vo vzduchu s využitím granulovanej podstielky BRAMI STRAW PELLETS.

Adsorbent BRAMI STRAW PELLETS, 10 g, t = 20 °C		
Vzorka	Detekcia	
	senzoricky	fenolftalein
Vzduch s NH ₃ bez O ₃ a s adsorbentom	koncentrácia NH ₃ je nižšia	Intenzita sfarbenia je nižšia
Vzduch s NH ₃ a O ₃ a s adsorbentom	pokles koncentrácie NH ₃	sfarbenie je podstatne slabšie
Vzduch s NH ₃ bez O ₃ a s vlhkým adsorbentom	účinnosť maximálna, bez NH ₃	papierik zostáva nesfarbený
Vzduch s NH ₃ a O ₃ a s vlhkým adsorbentom	účinnosť maximálna, bez NH ₃	papierik zostáva nesfarbený

Priebeh pokusov bol hodnotený najmä po kvalitatívnej stránke, popisom zafarbenia fenolftaleinového papierika, ale aj senzoricky sa však dal čiastočne hodnotiť proces eliminácie amoniaku aj po kvantitatívnej stránke. Senzorická detekcia bola v tomto prvom kroku k riešeniu problému zvolená zámerne. Exhaláty obsahujúce amoniak pôsobia primárne na senzorické zmysly.

Reakciu ozónu s amoniakom nemožno vylúčiť, no v miernych podmienkach je asi slabšia. Živočíšna výroba produkuje okrem amoniaku aj ďalšie látky organického pôvodu, ktoré s ozónom reagujú oveľa intenzívnejšie. Prítomnosť ozónu však okrem toho, že oxidáciou odstraňuje nepríjemné vlastnosti exhalátov, pôsobí aj dezinfekčne, čo je v prípade adsorbentov veľmi dôležité. Adsorbent kontaminovaný organickými látkami či už pôvodne prítomnými v exhalátoch alebo v podobe produktov oxidácie s veľkou pravdepodobnosťou je živnou pôdou pre mikroorganizmy a tomu môže ozón účinne zabrániť.

Celkom na záver možno konštatovať, že v tomto prvom priblížení k riešeniu problému je účinnosť vlhčenej granulovanej slamy evidentná. Neznamená to, že treba opustiť skúmanie vlastností zeolitov. Z ekonomického hľadiska však granulovaná slama sa zdá byť výhodnejšia pre predmetné účely. Odporúčame odskúšať na základe tejto skúsenosti ďalšie prírodné materiály organického pôvodu (upravená slama, pražená kukurica, sušené zvyšky po spracovaní zeleniny a pod.)

ZÁVER

Predbežným hodnotením využitia niektorých adsorbentov v kombinácii s ozonizáciou sa ukázalo, že táto metodika je perspektívna pre redukcii úniku prchavých látok do ovzdušia. V ďalšom výskume sa navrhuje zopakovať experimenty s využitím inštrumentálnych analytických metód, najmä plynovej chromatografie. Odporúča sa tiež hľadať ďalšie ľahko dostupné prírodné materiály vhodné na sorpciu prchavých látok z ovzdušia.

LITERATÚRA

BLINOVÁ, L. - HOSTIN, S. - BOLEMAN, T. - TUREČKOVÁ, A.: 2009. Využitie ozonizácie na úpravu lignocelulózy fytohmoty pre výrobu bioetanolu. In: TOP 2009. Technika ochrany prostredia : Zborník prednášok z 15.ročníka medzinárodnej konferencie. –



Častá-Papiernička, 17.-19. 6. 2009. - Bratislava : STU v Bratislave, 2009. - ISBN 978-80-227-3096-9. - S. 73-80

HOSTIN, S. - KREHLÍKOVÁ, A. - PALO, V. - KOCIAN, J.: 2004. Použitie head space plynovej chromatografie (HSGC) na monitorovanie znečistenia ovzdušia prchavými látkami vznikajúcimi pri pražení kávy. Application of headspace gas chromatography (HSGC) for monitoring of air polluted with volatile compounds which originate from roasted coffee. In: Vedecké práce MTF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. - ISSN 1336-1589. - č. 17 (2004), s. 67-71

HOSTIN, S. - MICHALÍKOVÁ, A. - KREHLÍKOVÁ, A.: 2005. Využitie head space plynovej chromatografie pre stanovenie prchavých látok v odpadových vodách. In: TOP 2005. Technika ochrany prostredia : Zborník z medzinárodnej konferencie / nadát. Medzinárodná konferencia. 11. Častá Papiernička, 29.6.-1.7.2005. - Bratislava : STU v Bratislave, 2005. - ISBN 80-227-2249-9. - S. 327-332

HOSTIN, S. - GERULOVÁ, K. - ERNEK, P.: 2007. Chromatografická analýza zapáchajúcich prchavých látok v odpadových materiáloch. Chromatography analyze of smelling volatile compounds in waste materials. In: Technika odpadového hospodárstva : Medzinárodný seminár. 18-19.september 2007. - Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2007. - ISBN 978-80-228-1782-0. - S. 31-36

KOCIAN, J.: 2010. Možnosti využitia a realizované aplikácie ozonizátorov DEZOSTER firmy Hivus s.r.o., Žilina, osobná informácia

KOPÁČIKOVÁ, I. - KUPKOVÁ, V. - BOLEMAN, T.: 2010. Preliminary study of environmentally suitable technologies for waste processing with dangerous substances. In: International Doctoral Seminar 2010 : Proceeding. 16-19 May 2010, Smolenice. - Trnava : AlumniPress, 2010. - ISBN 978-80-8096-118-3. - S. 265-274

Lektoroval: Ing. Viliam Mračna, CSc.

Kontaktná adresa:

doc. Ing. Stanislav Hostin, PhD.,
Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, Katedra biotechnológií,
Nám. J. Herdu č. 2, 917 01 Trnava, e-mail: stanislav.hostin@ucm.sk



OVEROVANIE AEROQUAL 520 PRE MONITORING VO VONKAJŠOM PROSTREDÍ

VERIFICATION OF AEROQUAL 520 FOR GASES MONITORING IN OUTSIDE ENVIRONMENT

Dušan JANDAČKA

ABSTRACT: Air pollution is subject involved in last years. Because increased concentration of pollutants in ambient air has negative influence on environment, also on human, is necessary these concentrations measure and monitor permanently. Many different measuring accuracy devices are designed for measurement pollutants in ambient air, for example too AEROQUAL 520. By equipment AEROQUAL 520 we can measure concentrations of gases NO₂ and CO continual nowadays. Measuring concentrations of gases can be assigned to traffic volume and discovered their interdependency. First experiences in equipment AEROQUAL 520, from measurements along the urban roads, allow to take measure suitability for using in outside environment.

Key words: air pollution, emissions, traffic, NO₂ (nitrogen dioxide), CO (carbon monoxide).

ABSTRAKT: Znečistenie ovzdušia je v posledných rokoch veľmi diskutovanou témou. Nakoľko zvýšená koncentrácia znečisťujúcich látok v okolitom ovzduší negatívne vplyva na životné prostredie, teda aj na samotného človeka, je nutné tieto množstvá neustále merať a monitorovať. Na meranie znečisťujúcich látok v ovzduší slúžia rôzne prístroje, napríklad aj prístroj AEROQUAL 520. Pomocou prístroja AEROQUAL 520 môžeme v súčasnosti kontinuálne merať koncentrácie plynov NO₂ a CO. Namerané koncentrácie plynov možno vzťahovať k intenzite dopravy a zistiť ich vzájomnú závislosť. Prvé skúsenosti s prístrojom AEROQUAL 520, z meraní pozdĺž mestských komunikácií, umožnia posúdiť jeho vhodnosť pre používanie vo vonkajšom prostredí.

Kľúčové slová: znečistenie ovzdušia, emisie, automobilová doprava, NO₂ (oxid dusičitý), CO (oxid uhoľnatý).

1. PLYNNÉ ZNEČISŤUJÚCE LÁTKY

Medzi základné plynné znečisťujúce látky podľa Zákona č. 137/2010 o ovzduší patria aj oxid uhoľnatý (CO) a oxidy dusíka, ktoré sú brané ako súčet oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO₂) spočítaných v ppb a vyjadrených ako oxid dusičitý v mikrogramoch na meter kubický (μg.m⁻³). Tieto plyny sú produktom rôznych antropogénnych činností, pričom vo veľkej miere zle vplyvajú na životné prostredie.

Oxid dusičitý je v porovnaní s oxidom dusnatým oveľa aktívnejší, toxickjší, červenohnedý plyn, ktorý je charakteristický ostrým zápachom kyslej povahy. Vzniká oxidáciou oxidu dusnatého NO. Pochádzajú zo spaľovania fosílnych palív pri vysokých teplotách, pri výrobe kyseliny dusičnej, nitrácii organických látok, sú obsiahnuté vo výfukových plynoch motorov a pod.. Tieto plyny môžu narušovať ozónovú vrstvu, reagujú so vzdušnou vlhkosťou a vzniká kyselina dusičná. Kyseliny dopadajú spolu so zrážkami na zem ako *kyslý dážď* a dostávajú sa do pôdy. Nemalý vplyv má oxid dusičitý aj na zdravie človeka. Pôsobí dráždivo na sliznice dýchacích ciest a znižuje ich obranyschopnosť proti infekciám [1].

Oxid uhoľnatý vzniká hlavne pri nedokonalom spaľovaní fosílnych palív. Ak palivo zhorí úplne, potom sa všetok uhlík v ňom premení na *oxid uhličitý*, ktorý je len slabou kyselinou. Ak však nie je dost' vzduchu k dispozícii, uhlík môže vytvárať *sadze a dym* alebo sa môže premieňať na *oxid uhoľnatý* čo je veľmi jedovatý plyn. Oxid uhoľnatý reaguje so zložkou krvi nazývanou hemoglobín, čo zastavuje prenos kyslíka do mozgu a iných častí tela.



Oxid uhoľnatý sa udrží vo vzduchu len krátku dobu a premieňa sa na oxid uhličitý CO_2 , ktorý zapríčiňuje globálne otepľovanie zeme [1].

Uvádzané plynné látky sú tiež produktom cestnej dopravy, teda pochádzajú z automobilov pri spaľovaní pohonných látok. Ich množstvo, ktoré sa dostáva do ovzdušia, je závislé od rôznych faktorov. Jedným z nich je hlavne teplota pri spaľovaní paliva.

2. MONITOROVANIE PLYNNÝCH ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK POMOCOU PRÍSTROJA AEROQUAL 520

Meranie znečisťujúcich látok v okolitom vzduchu je dôležitým krokom k ochrane životného prostredia. Zistenie množstva NO_2 a CO , ktorých zvýšená koncentrácia predstavuje veľké riziko pre životné prostredie, je nevyhnutnou úlohou nielen v niektorých ohrozených prevádzkach, ale tiež vo vonkajšom prostredí.

Prístrojom Aeroqual 520 (*Obrázok 1*) je možné merať rôzne druhy plynných látok v ovzduší (amoniak, ozón, oxid dusičitý, oxid uhoľnatý, oxid dusičitý, metán, oxid siričitý), v závislosti na použitej senzorovej hlave (sensor head) (*Obrázok 1*) [3].



Obrázok 1 Prístroj Aeroqual 520 upravený pre vonkajšie použitie (vľavo) a monitorovacia hlava pre plyn NO_2 (vpravo)

2.1 TECHNOLÓGIA PRÍSTOJA

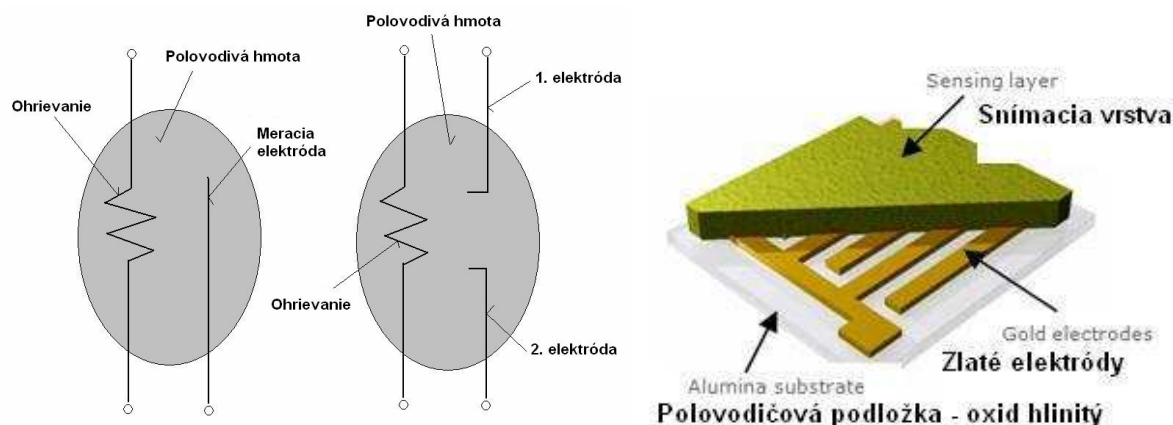
Je založená na princípe **polovodičového senzora oxidového typu**. Chemické senzory polovodičového oxidového typu sú založené na schopnosti niektorých kovových oxidov fyzikálne absorbovať a za vyššej teploty ionizovať na svojom povrchu kyslík. Aktivovaný kyslík v rôznom energetickom stave môže vstupovať do reakcie s oxidovateľnými molekulami plynov a pár za vzniku nestabilných radikálov.

Tieto deje sú sprevádzané zmenami elektrickej vodivosti oxidovej vrstvy. Aby priebeh reakcie bol dostatočne rýchly, je potrebné oxidovú vrstvu ohriať na vyššiu teplotu. Polovodič je väčšinou nanosený v tenkej vrstve na nosič anorganického pôvodu (izolátor), ktorý môže mať tvar dosky, trubky alebo valčeka.

Každý senzor je vybavený ohrievacím prvkom, ktorý ohrieva citlivú vrstvu na pracovnú teplotu. Schematické usporiadanie polovodičového senzoru je znázornené na



Obrázku 2. Vľavo na obrázku je usporiadanie, kde špirála ohrievania je súčasne jednou meracou elektródou a vpravo je ohrievací obvod oddelený od meracieho [2].



Obrázok 2 Schematické usporiadanie polovodičového senzoru (vľavo) a polovodičový senzor pre prístroj Aeroqual 520 (vpravo)

Nevýhodami oxidových senzorov je hlavne výrazná závislosť na vlhkosti, teplote a prúdení. Po expozícii zvýšenou koncentráciou oxidovateľného plynu sa signál veľmi pomaly vracia na pôvodnú hodnotu, v niektorých prípadoch sú zmeny v polovodiči nevratné.

Tieto senzory sú obzvlášť vhodné pre detekciu a určovanie malých koncentrácií uhlíkovodíkov a ich derivátov (rádovo desiatok ppm), halogenovaných uhlíkovodíkov, alkoholov, esterov nitrovaných zlúčenín, amoniaku, oxidu uhoľnatého a kyanovodíku [2].

3. ZISŤOVANIE MNOŽSTVA NO₂ A CO V BLÍZKOSTI MESTSKÝCH KOMUNIKÁCIÍ

Koncentrácie znečisťujúcich látok NO₂ a CO v ovzduší boli merané vo vonkajšom prostredí pri mestských komunikáciách mesta Žilina. Tieto merania boli uskutočnené za účelom testovania prístroja Aeroqual 520 a zistenie jeho vhodnosti pre kontinuálne meranie vo vonkajšom prostredí a súčasne priradenie nameraných hodnôt koncentrácií plynov intenzite dopravy na príslušnej mestskej komunikácii.

V rámci mesta boli vybrané stanovištia pre uskutočnenie meraní. Konkrétne to boli ulice: Hlinská, Kamenná, A. Rudnaya pre meranie plynu NO₂ a ulica Komenského pre meranie CO.

Každá z mestských komunikácií je charakteristická inou polohou v rámci mesta, zložením dopravného prúdu, kategóriou, okolitou zástavbou, atď..

Merania NO₂ na uliciach Hlinská, Kamenná boli uskutočňované v 3-dňových cykloch, každý deň 10 hodín (8:00 – 18:00), na ulici A. Rudnaya sa meralo 3 dni v týždni a 8 hodín denne (7:00 – 15:00). Koncentrácia CO bola meraná iba na ulici Komenského, a to počas 3 dní 8 hodín denne (8:00 – 16:00).



3.1 Vyhodnotenie meraní prístrojom Aeroqual 520

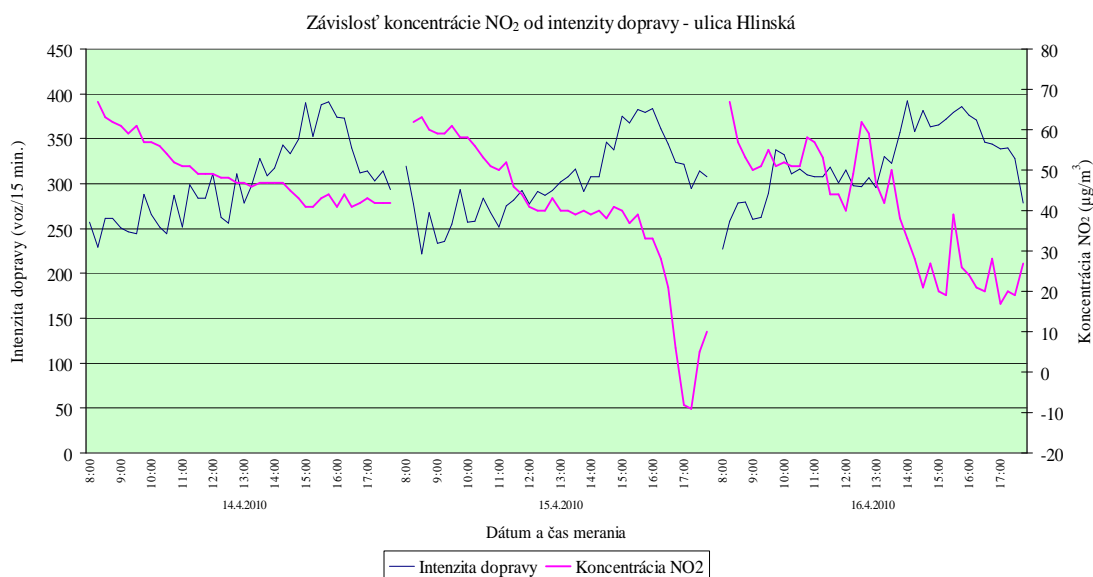
Namerané koncentrácie NO_2 a CO v ovzduší pri jednotlivých mestských komunikáciách boli vzťahované k intenzite dopravy, ktorá bola zistená na komunikáciách pomocou štatistického snímacieho zariadenia Sierzega SR4. Prístroj Aeroqual 520 bol nastavený tak, aby hodnoty koncentrácií meraných plynov zaznamenával každých 15 minút.

Množstvo NO_2 v blízkosti komunikácií vo väčšine prípadov v rámci celého dňa klesá a najväčšie koncentrácie zaznamenávané prístrojom Aeroqual 520 sú v **raňajších hodinách**. Priebeh intenzity dopravy počas dňa je pre každú komunikáciu špecifický. Najväčšia intenzita dopravy je v prípade ulice Hlinská v poobedňajších hodinách, v prípade ulice Kamenná je počas obeda a na ulici A. Rudnaya je to v raňajších a tiež v poobedňajších hodinách (*Obrázok 3, 4, 5*).

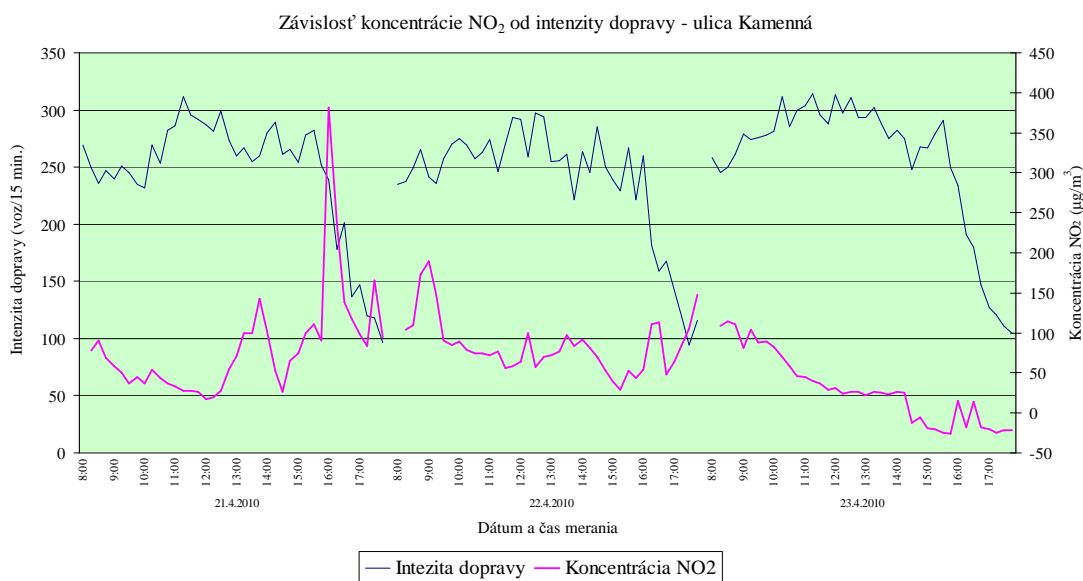
Závislosť koncentrácie NO_2 v blízkosti komunikácií od intenzity dopravy nie je až taká jednoznačná, čo sa týka jej vývoja v rámci dňa. Možno však pozorovať lokálne výchylky koncentrácií NO_2 , ktoré prislúchajú nárastu alebo poklesu počtu vozidiel v profile komunikácie. Na ulici Hlinská to je možné pozorovať hlavne v tretí deň merania (14:00 – 16:00 hod.), kedy koncentrácia NO_2 stúpila po náraste intenzity dopravy po 13-tej hodine. V prípade ulice A. Rudnaya je závislosť množstva NO_2 v ovzduší najbadateľnejšia. Nárasty a poklesy koncentrácie NO_2 sú vo všetkých troch dňoch vo veľkej miere závislé na intenzite dopravy.

Nejednoznačnosť závislosti koncentrácie NO_2 od intenzity dopravy môže byť spôsobená niektorými okrajovými faktormi. Tými môžu byť napríklad poveternostné podmienky (rozptylové podmienky) v čase merania, okolitá zástavba, prítomnosť iných zdrojov meraných plynov.

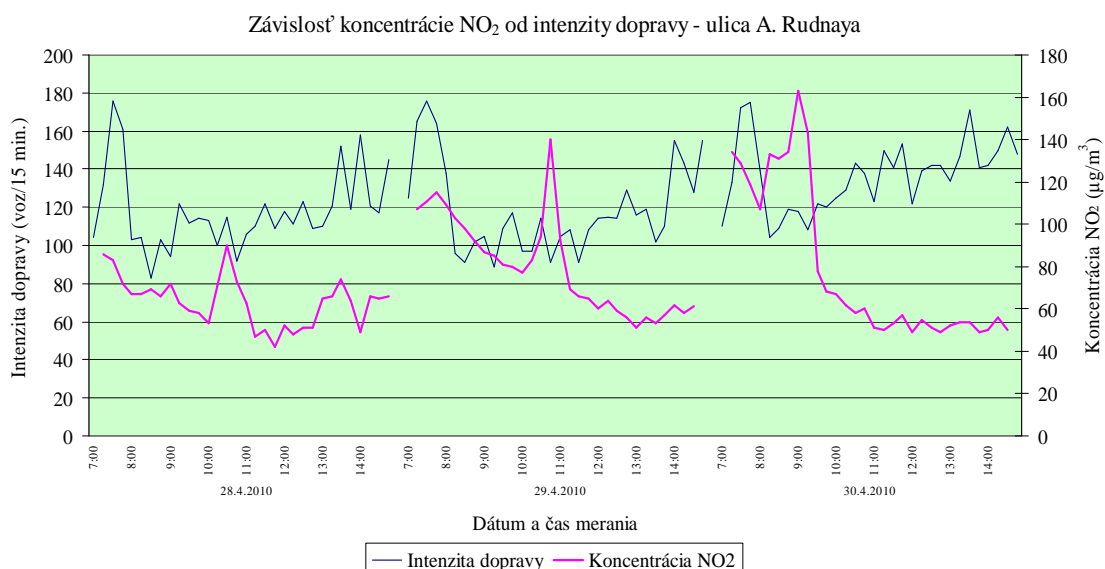
Najvyššia hodnota koncentrácie NO_2 bola nameraná na ulici Kamenná **$381 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** v prvý deň merania a najvyšší hodinový priemer z troch dní meraní na tejto ulici bol **$218 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** (*Obrázok 4*). Na ulici Hlinská bola najväčšia zaznamenaná hodnota **$67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** v tretí deň merania a najvyšší hodinový priemer bol **$63,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** (*Obrázok 3*). Na ulici A. Rudnaya najväčšia hodnota koncentrácie NO_2 bola **$163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** v tretí deň merania a najväčší hodinový priemer bol **$142,75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** (*Obrázok 5*). Hodinová limitná hodnota na ochranu zdravia ľudí (nesmie sa prekročiť viac ako 18-krát za kalendárny rok) je **$200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** .



Obrázok 3 Namerané hodnoty koncentrácie NO₂ a intenzita dopravy na ulici Hlinská



Obrázok 4 Namerané hodnoty koncentrácie NO₂ a intenzita dopravy na ulici Kamenná



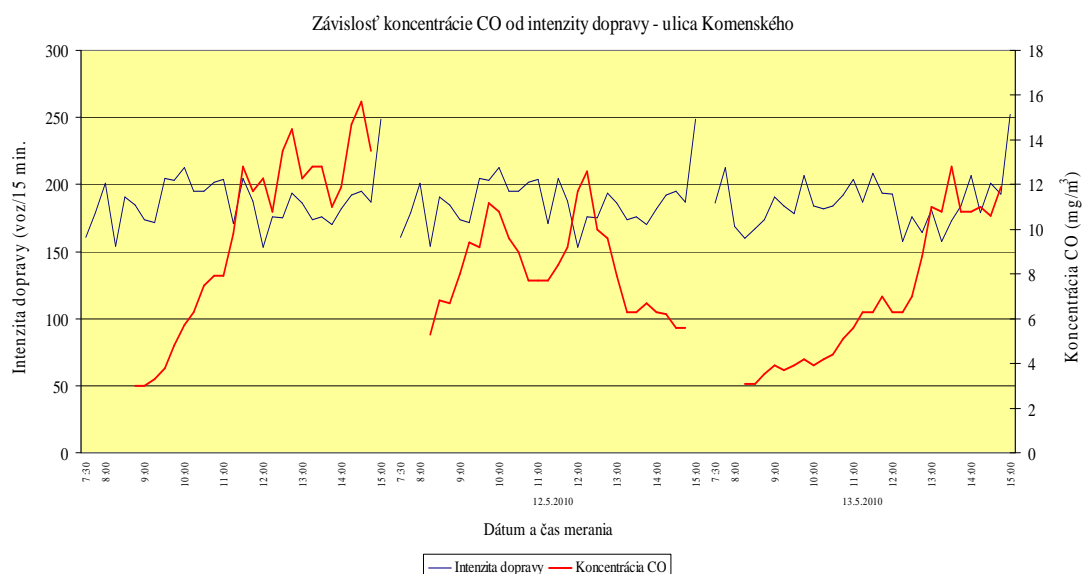
Obrázok 5 Namerané hodnoty koncentrácie NO₂ a intenzita dopravy na ulici A. Rudnaya

Samotný prístroj Aeroqual 520 je konštruovaný ako „handheld monitor“ (ručný prístroj). Čo sa týka jeho použitia vo vonkajšom prostredí, má prídavný obal, ktorý mu meranie vonku umožňuje. V priebehu meraní sa však vyskytli menšie nezrovnalosti v prípade použitia senzoru NO₂. V niektorých dňoch boli namerané záporné koncentrácie NO₂ (ulice Hlinská a Kamenná). Príčin záporných hodnôt môže byť niekoľko, keďže spôsob konštrukcie meracej hlavy je citlivý na vysoké teploty, vlhkosť a taktiež na zvýšené množstvo uhlíkovdioxidov v ovzduší.

Pracovný rozsah (Operational Range) teploty pre meraciu hlavu NO₂ je 0 – 40 °C a vlhkosti 30 – 70%. Záporné hodnoty do **-0,02 mg/m³** môžu byť považované za nulové koncentrácie NO₂ v ovzduší. Pri nižších záporných hodnotách by bolo nutné (podľa výrobcu) prekalibrovať meraciu hlavu.

Meranie koncentrácie CO prebehlo v blízkosti jednej mestskej komunikácie – ulica Komenského. Závislosť množstva CO od intenzity dopravy nemožno, podobne ako pri NO₂, jednoznačne určiť. Avšak pri podrobnom skúmaní kriviek, je možné nájsť lokálne výchylky koncentrácie vzhľadom na intenzitu dopravy (Obrázok 6). Práve tieto jednorazové nárasty koncentrácie CO, môžu byť spôsobené silným nárastom dopravy v danom čase.

Maximálna koncentrácia CO, ktorá bola nameraná pomocou prístroja Aeroqual 520 počas štyroch dní, dosiahla hodnotu **15,7 mg.m⁻³** v prvý deň merania a najväčší 8-hodinový priemer je **9,7 mg.m⁻³** (Obrázok 6). Limitná hodnota na ochranu zdravia ľudí je max. denný 8-hodinový priemer **10 mg.m⁻³**.



Obrázok 6 Namerané hodnoty koncentrácie CO a intenzita dopravy na ulici Komenského

Namerané hodnoty CO nevykázali žiadne anomálie, čo sa týka napríklad záporných hodnôt, ako v prípade merania NO_2 . Pracovné rozsahy teploty a vlhkosti sú v prípade tejto meracej hlavy o niečo väčšie. Pre teplotu je to 0 – 70 °C a vlhkosť 5 – 95 %.

4. Záver

Meracích prístrojov na sledovanie znečistenia ovzdušia je viacero typov a prevedení. Používajú rôzne technológie určovania množstva znečisťujúcich látok v ovzduší. Aeroqual 520 pracuje na princípe polovodičového senzora oxidového typu. Je to prístroj zaradený ako prenosný monitor ovzdušia a my sa pokúšame overiť, či je vhodný aj pre použitie do vonkajšieho prostredia.

Použitie prístroja s meracou hlavou na NO_2 je citlivejšie pre vonkajšie prostredie, kde je menej stabilná teplota po celú dobu merania a pôsobí aj vlhkosť vzduchu. Naopak meranie s hlavicou CO nie je až také citlivé na zmenu podmienok pri meraní. Preto po prvých skúsenostiach s prenosným meracím prístrojom Aeroqual 520 možno zatiaľ konštatovať nasledovné:

- je možné jeho použitie vo vonkajšom prostredí, ale vhodnejší je na kratšie merania 2 - 4 h
- je praktický pre zisťovanie okamžitého stavu
- určite by našiel využitie napr. pre regionálne zdravotné ústavy
- bude potrebná ďalšia etapa overovania - porovnanie s akreditovanou meracou stanicou.



LITERATÚRA

- [1] Zoznam znečisťujúcich látok v zmysle zákona č.205/2004 Z.z.. Slovenská agentúra životného prostredia. Dostupné na internete:
http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/02.pdf - CO (oxid uhoľnatý),
http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/08.pdf - NO₂ (oxid dusíka). 14.5.2010
- [2] Kadlec, K.: Provozní analyzátoři plynů. Automa – časopis pro automatizační techniku č. 10/2001.
Dostupné na internete: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=33683. 14.5.2010.
- [3] Aeroqual Series 300 & 500 Monitor – User Guide (Návod na použitie). Aeroqual Ltd.. 2007

Príspevok vznikol v rámci vedeckovýskumnej úlohy VEGA 1/0673/08 Vplyv prevádzkovej spôsobilosti vozoviek na imisie od cestnej dopravy.

Lektoroval: Ing. Zuzana Brodnianská

Kontaktná adresa:

Ing. Dušan Jandačka, Žilinská Univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra cestného staviteľstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina; e-mail: dusan.jandacka@fstav.uniza.sk



MERANIE RÝCHLOSTÍ A PRIETOKOV VO VSTUPNEJ ČASTI VÍROVÉHO ODLUČOVAČA

VELOCITY AND FLOW MEASUREMENTS IN ENTER OF THE CYCLONE SEPARATOR

Ján KONIAR – Jozef ČERNECKÝ – Zuzana BRODNIANSKÁ

ABSTRACT: This contribution is focused on problem of separation processes research in dust separators. The paper presents the results of velocity measurements in enter of the cyclone separator. These results can also be used for determining the boundary conditions for CFD simulations.

Key words: cyclone, CFD simulation, particulate matter.

ABSTRAKT: Príspevok je zameraný na problematiku výskumu procesov prebiehajúcich v odlučovacích zariadeniach. V príspevku sú uvedené výsledky meraní rýchlostí na vstupe do vírového odlučovača. Tieto výsledky možno využiť aj pre určovanie okrajových podmienok pri CFD simuláciách.

Kľúčové slová: cyklón, CFD simulácia, tuhé znečisťujúce látky.

1. ÚVOD

Na odlučovanie tuhých znečisťujúcich látok (TZL) sa v priemysle často využívajú vírové odlučovače, ktoré sú konštrukčne jednoduché, pomerne lacné, odolávajú vysokým teplotám pri malých tlakových stratách. Pre zníženie emisií TZL treba vhodne navrhnuť odlučovacie zariadenie, pričom pri jeho návrhu a voľbe je dôležité rozumieť procesom, ktoré v ňom prebiehajú. Pre lepšie pochopenie týchto procesov sa využívajú rozličné metódy. Okrem realizácie meraní na reálnych zariadeniach možno využiť merania na experimentálnych modeloch. V súčasnej dobe sa do popredia dostávajú aj numerické metódy (Wang, 2003). Dostupnosť prepracovaných numerických metód však neznižuje potrebu meraní a experimentálnych kvalitatívnych a kvantitatívnych pozorovaní potrebných pre doplnenie a porovnanie získaných poznatkov. Experimentálne merania sú nevyhnutné aj pre určovanie okrajových podmienok potrebných pre aplikáciu numerických metód.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

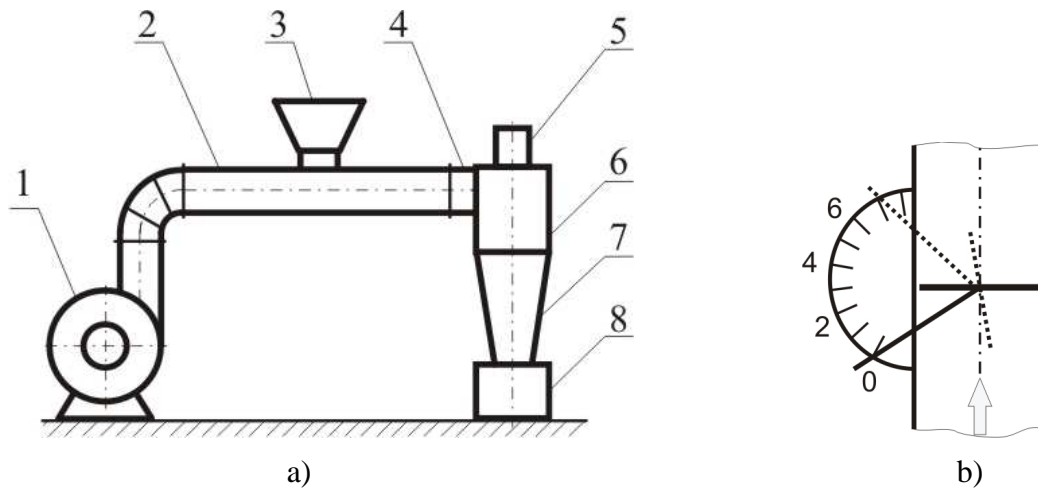
Pri prúdení heterogénnej zmesi v potrubí vzduchotechnického systému nastáva situácia, keď je rýchlosť dopravného vzduchu vyššia ako rýchlosť prúdenia TZL. Toto oneskorenie pohybu častíc drevnej hmoty je závislé od tvaru častíc, aerodynamického odporu, hustoty častíc a fyzikálnych vlastností dopravného vzduchu. Oneskorenie pohybu TZL v prúde vzduchu je tým väčšie, čím sú častice guľatejšie, ich povrch hladší a aj ich hustota väčšia. Na odlučovanie TZL od dopravného vzduchu vplyvajú aj technicko-konštrukčné parametre odlučovača akými sú rozmery a tvar (Černecký, Neupauerová, 2009).

Pri experimentoch bol využitý pretlakový vzduchotechnický dopravný systém (obr. 1a), v ktorom sa TZL dávkovali cez násypku (3) do dopravného potrubia (2) za ventilátorom (1).

Vírový odlučovač pozostával z dutej valcovej časti (6) spojenej s dutým kužeľom (7), ktorý bol na spodnej časti prepojený s výsypkou (8). Vstupné potrubie obdĺžnikového prierezu (4) bolo do hornej časti odlučovača zaústené tangenciálne. Prietok vzduchu



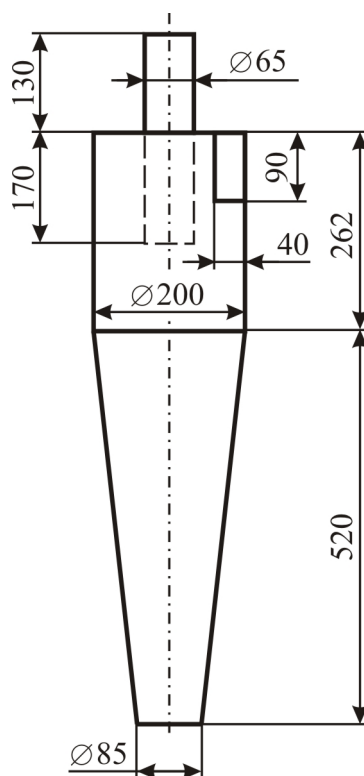
z ventilátora do dopravného systému sa mení škrtením dopravovaného vzduchu pomocou otvárania klapky ventilátora od čísla 0 po číslo 7 (Obr. 1b).



Obrázok 1 Schéma experimentálnej zostavy

- a) pretlakový vzduchotechnický dopravný systém, b) otváranie klapky ventilátora
1 – ventilátor, 2 – dopravné potrubie, 3 – násypka, 4 – vstupné potrubie, 5 – odtáhová rúra,
6 – valcová časť odlučovača, 7 – kužeľová časť odlučovača, 8 – výsypka

Konkrétne rozmery vírového odlučovača, na ktorom sme vykonali experimentálne merania, sú znázornené na obr. 2. Heterogénna zmes sa privádza do hornej valcovej časti odlučovača, priemeru 200 mm, tangenciálne cez vstupné potrubie veľkosti 90 × 40 mm ($v \times š$). Vplyvom poklesu rýchlosti TZL a dopravného plynu, pôsobením odstredivých, zotrvačných síl a gravitačnej sily, sa TZL pohybujú špirálovito po obvodu valcovej časti s výškou 262 mm, smerom do kužeľovitej časti odlučovača s výškou 520 mm. Keď dôjde k odlúčeniu dopravného plynu od TZL, následne je dopravný plyn odvádzaný v osi odlučovača vertikálne smerom hore do odtáhovej rúry priemeru 65 mm.



Obrázok 2 Rozmery vírového odlučovača

Experimentálne sme zisťovali rozloženie rýchlostí na obdĺžnikovom vstupe do odlučovača. Pri meraniach bola použitá Prandtlova trubica napojená na mikromanometer. Počet a rozmiestnenie meracích otvorov na vstupe do odlučovača boli určené podľa normy STN ISO 9096. Dynamické tlaky v jednotlivých meracích otvoroch boli vypočítané podľa vzťahu:

$$p_d = \Delta h \cdot \rho \cdot g \cdot \sin \alpha \quad [\text{Pa}] \quad (1)$$

h - výška liehového stĺpca [m],
 ρ - hustota liehu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
 g - gravitačné zrýchlenie [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$],
 α - uhol sklonu ramena mikromanometra [$^\circ$].

Na základe zistených dynamických tlakov boli vypočítané rýchlosti prúdenia vzduchu na vstupe do odlučovača podľa vzťahu:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot p_d}{\rho_{\text{vzd}}}} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2)$$

ρ_{vzd} - hustota vzduchu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

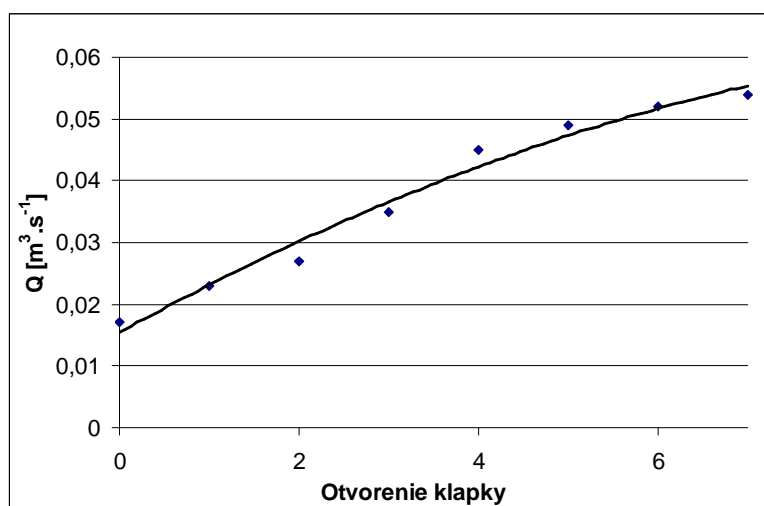


Pri výpočte prietokového množstva prúdiaceho vzduchu do vírového odlučovača sme vychádzali zo vzťahu:

$$Q = S \cdot v_{str} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3)$$

S - prierezová plocha vstupnej časti vírového odlučovača [m^2],
 v_{str} - stredná rýchlosť prúdenia vzduchu [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Vplyv otvárania klapky ventilátora na rýchlosť vo vstupnom obdĺžnikovom potrubí odlučovača možno vidieť v Tabuľke 1 a grafická závislosť prietoku dopravného vzduchu od otvorenia klapky ventilátora je znázornená na obrázku 3.



Obrázok 3 Závislosť prietokového množstva vzduchu od otvorenia klapky ventilátora

Tabuľka 1 Tabuľka vplyvu otvorenia klapky ventilátora na zmenu prietokového množstva a rýchlosti vzduchu

Otvorenie klapky	0	1	2	3	4	5	6	7
Q [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	0,017	0,023	0,027	0,035	0,045	0,049	0,052	0,054
v_{str} [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	4,77	6,25	7,51	9,74	12,48	13,72	14,39	14,91

3. CFD SIMULÁCIA PRÚDENIA VZDUCHU VO VÍROVOM ODLUČOVAČI

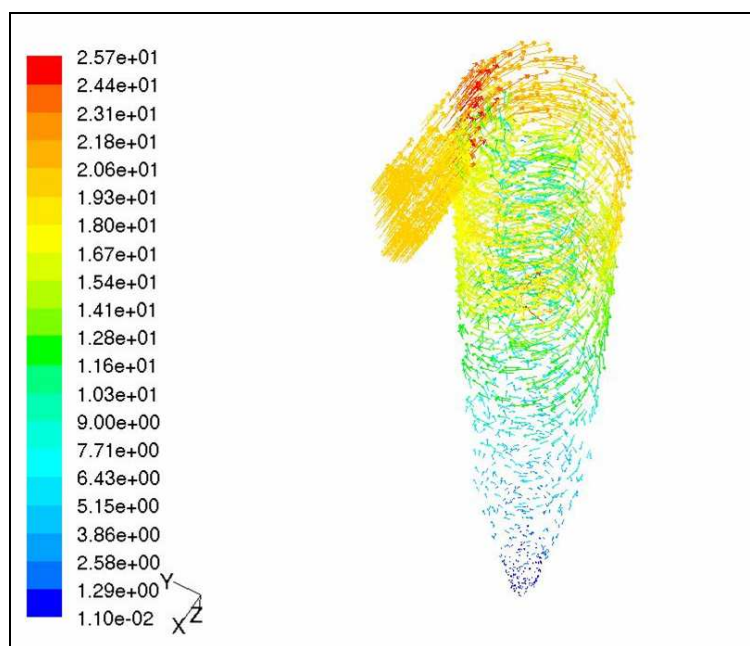
Computational Fluid Dynamics (CFD) znamená v preklade počítačová dynamika tekutín. CFD poskytuje určité výhody, napr. výsledky experimentu možno získať rýchlejšie a pri nižších nákladoch, lebo nie je nutná časovo a finančne náročná príprava experimentálneho modelu a realizácia experimentov. Táto metóda poskytuje komplexné výsledky aj



v prípadoch, kedy by bolo experimentálne meranie veľmi náročné. Umožňuje simulovať prúdenia, ktoré nie sú reprodukovateľné v experimentálnych podmienkach.

Ako prvý krok v celom procese dosiahnutia požadovaných výsledkov je zostavenie vhodného matematického modelu. Toto zostavenie matematického modelu začína definovaním faktorov, ktoré majú byť v matematickom modeli zahrnuté. Pre modelovanie fyzikálnych dejov spojených s prúdením tekutín sa vychádza z troch základných princípov - zo zachovania hmotnosti, zo vzťahu pôsobenia vonkajších síl na prúdenie a zo zachovania energie pri prúdení. Tieto princípy vyjadruje v mechanike tekutín rovnica kontinuity, pohybové rovnice a rovnica energie, ktoré sa formulujú spravidla ako systém parciálnych diferenciálnych rovníc - Navierove-Stokesove rovnice (Molnár, 2009).

Ďalej sa definuje geometria modelu a tento model sa zobrazí systémom diskrétnych hodnôt súradníc, čo je tzv. generovanie výpočtovej siete (mesh). Geometria matematickej oblasti prúdenia sa zjednodušuje pomocou tzv. topologických modelov. Najkomplexnejší je trojrozmerný model, pri ktorom je prúdenie závislé od troch nezávislých súradníc v priestore, napr. (x,y,z) (Kutiš, 2006).



Obrázok 4 Ukážka CFD simulácie vektorov rýchlosti vo vírovom odlučovači

Aj napriek uvedeným výhodám, CFD nie je vhodné používať bez experimentálnych skúseností. Experimentálny výskum má predovšetkým potvrdiť správnosť a platnosť rôznych stupňov zjednodušených riešení. Cieľom je dosiahnuť také nastavenie výpočtu, ktoré by simulovalo experimentálny prípad, a tento model by sa mohol potom využiť pre CFD výpočet už aj bez experimentu. Tým sa výrazne zrýchli a zlacní výskum. Ani komerčné CFD programy nie je možné používať bez experimentálnych skúseností.

Na obrázku 4 je uvedená ukážka CFD simulácie vektorov rýchlosti vo vírovom odlučovači.



4. ZÁVER

Znižovanie emisií TZL vyžaduje hlbokú znalosť procesov prebiehajúcich v sledovaných zariadeniach (Černecký, Neupauerová, 2010). Realizované merania boli zamerané na určovanie rýchlosti na vstupe do vírového odlučovača. Nesprávne zvolené rýchlosti prúdenia heterogénnej zmesi sa môžu prejaviť zvýšením prietoku a vzrastom tlakových strát. Tieto zvýšenia vedú k rastu spotreby elektrickej energie pre prevádzku ventilátora a k nadmernému opotrebeniu určitých úsekov potrubia vzduchotechnickej sústavy vplyvom abrazívnosti TZL. Príspevkom sme chceli poukázať aj na potrebu experimentálnych meraní, ktoré sú stále nevyhnutné, aj napriek dostupnosti prepracovaných numerických metód.

LITERATÚRA

ČERNECKÝ, J., NEUPAUEROVÁ, A.: 2010. *Technika ochrany ovzdušia*. Zvolen: Vydavateľstvo Technickej univerzity, 2010, 200 s. ISBN 978-80-228-2098-1.

KUTIŠ, V.: 2006. *Základy modelovania a simulácii*. Bratislava : STU, 2006, 130 s.

MOLNÁR, V. 2009. *Počítačová dynamika tekutín*. [online]. Bratislava. [cit. 2010.06.10] Dostupné na internete: <www.cfd.sk>

STN ISO 9096: 2003. *Stacionárne zdroje znečisťovania. Stanovenie koncentrácie a hmotnostného toku tuhých znečisťujúcich látok v prúdiacom plyne. Manuálna gravimetrická metóda*.

WANG, B., XU, D.L., XIAO, G.X, a kol.: 2003. Numerical study of gas-solid flow in a cyclone separator. In.: *Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries*, Melbourne, Australia, 10-12. Decemger 2003. Australia: CSIRO, 2003, 371 – 376.

Riešená problematika je súčasťou projektu KEGA č. 3/6431/08 „Stanovenie charakteristík kvantifikácie emisií a indikátorov kvality ovzdušia v podmienkach európskej legislatívy“.

Lektoroval: Ing. Pavel Spodniak, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Ján Koniar, PhD., Katedra environmentálnej techniky, Fakulta environmentálnej a výrobnjej techniky, Technická univerzita vo Zvolene, Študentská 26, 960 53 Zvolen, e-mail: koniar@vsld.tuzvo.sk, 045/5206 678.



VÝSKYT POLYAROMATICKÝCH UHL'OVODÍKOV V OVZDUŠÍ A MOŽNOSTI ICH ELIMINÁCIE OZONIZÁCIOU

OCCURENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN ATMOSPHERE AND POSSIBILITIES OF THEIR ELIMINATION BY OZONIZATION

Ivana KOPÁČIKOVÁ – Lenka BLINOVÁ – Maroš SOLDÁN – Jozef FIALA

ABSTRACT: In contribution is characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), their occurrence in atmosphere. There are described the analytical possibilities of PAH determination as well as the usage of the advanced oxidation processes by the hazardous waste disposal. In the experimental part there are described the results of the ozonization device, which will be used in the next study of PAH elimination. The available ozonization device was evaluated that was extended by flow measurement of ozonized air at which the ozone concentration by different flow was defined. The suitable method of the definition of ozone in water for ozonization efficiency qualification was researched. The spectrophotometric method in UV area was chosen and with this method the optimal conditions of the flow of ozonized air and ozonization time for the saturation of water by ozone were defined.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, advanced oxidation process

ABSTRAKT: V príspevku sú charakterizované polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), ich výskyt v ovzduší. Ďalej sú popísané analytické možnosti stanovenia PAU, ako aj možnosti využitia progresívnych oxidačných metód pri zneškodňovaní PAU. V experimentálnej časti práce sú popísané výsledky charakterizácie ozonizačného zariadenia, ktoré sa použije v ďalšom štúdiu eliminácie PAU. Hodnotilo sa dostupné ozonizačné zariadenie, ktoré sa rozšírilo o meranie prietoku ozonizovaného vzduchu, pričom sa pri rôznom prietoku určila koncentrácia ozónu. Pre kvantifikovanie účinnosti ozonizácie sa hľadala vhodná metóda stanovenia ozónu vo vode. Zvolila sa metóda spektrofotometrického stanovenia v UV oblasti, pomocou ktorej sa stanovili optimálne podmienky prietoku ozonizovaného vzduchu a času ozonizácie pre nasýtenie vody ozónom.

Kľúčové slová: Polycyklické aromatické uhľovodíky, progresívne oxidačné metódy

1. ÚVOD

V posledných rokoch sa dostáva do popredia záujmu problém kontaminácie všetkých zložiek životného prostredia rôznymi typy perzistentných organických polutantov. Medzi najsledovanejšie perzistentné organické polutanty patria polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU). Predstavujú bohato zastúpenú skupinu organických látok, vyskytujúcich sa vo všetkých častiach troposféry, v biotickom i abiotickom prostredí, v priemyselných oblastiach i oblastiach vzdialených od priemyselných a mestských centier.

1.1 Polycyklické aromatické uhľovodíky

Polycyklické aromatické uhľovodíky sú veľmi rozsiahla skupina zlúčenín tvorených dvoma a viacerými kondenzovanými benzénovými jadrami, v lineárnom, angulárnom alebo klastrovom usporiadaní (Zohair, 2006; Tuček, 2006; Schwarz, 2007; Veľková, 2003).

PAU sú v určitom množstve prirodzenou súčasťou prostredia. Polycyklické aromatické uhľovodíky sú do prostredia uvoľňované ako z prírodných (mikrobiálnou biosyntézou, terestrickou vegetáciou, vulkanickou činnosťou a pod.), tak i antropogénnych zdrojov. Následným atmosférickým transportom, depozíciou a šírením sa dostávajú do



všetkých jeho zložiek. Vznikajú hlavne pri termickom rozklade a nedokonalom spaľovaní organickej hmoty, pričom zloženie pyrolýznych produktov závisí od spaľovanej látky, teploty a dĺžky horenia (Štaffová, 1998; Ravindra, 2001).

1.1.1 Výskyt PAU v atmosfére

Vo voľnom ovzduší sa PAU v menšom množstve vyskytujú v plynnej forme a väčší podiel je sorbovaný na povrchu tuhých častíc rozptýlených v atmosfére. Distribúcia PAU medzi plynnou a pevnou fázou atmosféry je ovplyvnená niekoľkými faktormi: tlakom pár PAU, množstvom a veľkosťou častíc, teplotou ovzdušia, koncentráciou PAU a afinitou jednotlivých PAU k časticiam organickej hmoty.

Pri uvoľnení PAU do atmosféry sú tieto látky podrobené rade atmosférických procesov, ktoré majú vplyv na ich distribúciu, transport a degradáciu. Množstvo a distribúcia PAU v atmosfére nie sú závislé iba na množstve emisií, ale tiež na stabilite PAU v atmosfére. Medzi atmosférické procesy, ktoré majú vplyv na obsah a distribúciu PAU, patrí najmä suchá depozícia, mokrá depozícia horizontálna (hmla, námraza, rosa) či vertikálna (dážď, sneh), ďalej atmosférický transport a rozptyl vzniknutý prúdením vzduchu, atmosférická degradácia alebo premena, buď chemickými alebo fotochemickými reakciami (Kocourek, 2002; Fiala, 1999).

1.1.2 Inštrumentálne metódy pre stanovenie PAU

PAU vykazujú silnú absorpciu elektromagnetického žiarenia v UV oblasti ($\lambda = 220\text{-}300\text{ nm}$) a majú tiež charakteristické fluorescenčné spektrá ($\lambda = 315\text{-}495\text{ nm}$). V súčasnosti sa na identifikáciu PAU v environmente využíva viac analytických metód (HPLC – vysokoúčinná kvapalinová chromatografia, GC – plynová chromatografia, GC-MS – plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou, MS-MS – tandemový hmotnostný spektrometer). Najčastejšie sa stanovujú metódami plynovej (GS) a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC). Najpresnejšie výsledky sa dosahujú kombináciou chromatografických a spektrálnych metód a to kvapalinová chromatografia s fluorescenčnou alebo UV detekciou (US EPA metóda 8310) a plynová chromatografia s hmotnostným (MS) (US EPA metóda 8100) alebo plameňovo-ionizačným detektorom (Veľková, 2004; Mikošková, 2004; Flotron, 2003).

1.1.3 Progresívne oxidačné metódy odstraňovania PAU

Keďže organické látky sú väčšinou odolné voči fyzikálnym, chemickým a biologickým metódam svojho odstraňovania, je nevyhnutné požiť iné účinnejšie metódy ich odstraňovania. Riešením tohto problému môže byť použitie progresívnych oxidačných procesov – AOP (Advanced oxidation processes). Pokročilé oxidačné technologické procesy sú založené na generácii voľných radikálov (OH^{\bullet}), ktoré bezprostredne degradujú organickú hmotu. K týmto AOP metódam patria predovšetkým také technologické postupy, ktoré majú čo najmenší dopad na životné prostredie (Čík, 2004).

Systémy AOP môžeme rozdeliť na metódy (Čík, 2004; Prousek, 1997; Lukeš, 2008):

- Chemické: mokrá oxidácia vzduchom, oxidácia v superkritickej vode, oxidácia O_3 a H_2O_2 , Fentonova reakcia, elektrochemická oxidácia.
- Fotochemické: UV fotolýza, Systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Systém O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ systém, Foto-Fentonova reakcia, fotokatalytická degradácia.



Ozonizácia ako oxidačná metóda, ktorá sa používa najčastejšie na čistenie farebných odpadových vôd a oxidatívnu deštrukciu organických polutantov. Pôsobením ozónu na PAU vznikajú tzv. ozonidy, kedy je ozón zabudovaný do najrôznejších miest ako v aromatických kruhoch, tak na dvojitých väzbách vnútri cyklického systému. Neskôr dochádza k ich rozpadu za vzniku celého radu oxidačných produktov, od dikarboxylových kyselín cez fenoly až po chinóny.

Hydroxylový radikál OH^\bullet vznikajúci ozónom, je schopný reakcie s takmer všetkými organickými zlúčeninami. Jeho oxidačná schopnosť je lepšia pri vyššom pH. Ak však pH dosiahne hodnoty vyššie ako $\text{pH} = 8$ jeho účinnosť sa znižuje, pretože sa tvoria uhličitanové ióny, ktoré pôsobia na OH^\bullet radikál a redukovujú jeho silu (Víden, 2005; Hetflej, 2007).

2. MATERIÁL A METÓDY

2.1 Zariadenia:

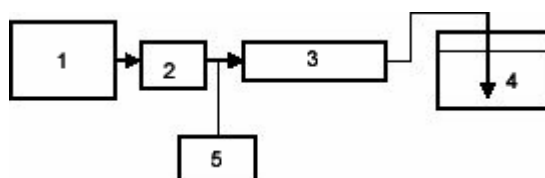
- ozonizátor *DEZOSTER*: zariadenie spoločnosti HIVUS s.r.o., Žilina.
- UV-VIS spektrofotometer *GENESYSTM 8*.

2.2 Stanovenie koncentrácie ozónu v ozonizovanom vzduchu (Obr. 1):

- do reaktora (4) sa nadávkovala voda o objeme 500 ml,
- hadičkami sa prepojil výstup z ozonizátora (1), cez rotameter (2) na prietokovú kyvetu v spektrofotometri (3) a na prevzdušňujúci kamienok vložený do reaktora s vodou (4),
- po zapnutí ozonizátora sa spektrofotometrom prepojenom s počítačom zaznamenávala každú minútu hodnota absorbcie A pri $\lambda = 254 \text{ nm}$,
- počas ozonizácie je možné tlakomerom (5) sledovať tlak ozonizovaného vzduchu v prívodnom potrubí,
- koncentrácia ozónu c v ozonizovanom vzduchu sa vypočítala zo vzťahu (1):

$$c = \frac{A \cdot M_{\text{ozón}} \cdot 1000}{\epsilon_{254} \cdot l} \quad [\text{mg l}^{-1}] \quad (1)$$

kde A ... absorbcia,
 ϵ_{254} ... molárny absorpčný koeficient ($3\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1}$ pre ozón),
 l ... hrúbka kyvety (cm),
 $M_{\text{ozón}}$... molárna hmotnosť ozónu (48 gmol^{-1}).

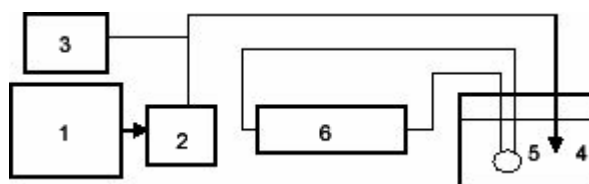


Obr. 1 Schéma zariadenia pre meranie koncentrácie ozónu v ozonizovanom vzduchu.
1 – Ozonizátor, 2 – Rotameter, 3 – Spektrofotometer s prietokovou kyvetou, 4 – Reaktor (1 litrová kadička s 500 ml vody, 1 perlátor), 5 – Tlakomer (elektronický merač s tlakovým snímačom)



2.3 Ozonizácia vody v prietokovom reaktore (Obr. 2):

- do reaktora (4) sa nadávkovala voda o objeme 500 ml,
- do vody sa vložili prevzdušňujúce kamienky zapojené prostredníctvom rotametra (2) na ozonizátor (1), ktorými sa voda ozonizovala,
- hadičkami sa prepojila kyveta spektrofotometra (6) s čerpadlom (5) ponoreného do ozonizovanej vody,
- po zahájení ozonizácie sa spektrofotometrom prepojenom s počítačom zaznamenávala každú minútu hodnota absorbancie A pri $\lambda = 254 \text{ nm}$,
- počas ozonizácie je možné tlakomerom (3) sledovať tlak ozonizovaného vzduchu v prívodnom potrubí,
- koncentrácia ozónu c v ozonizovanej vode sa vypočítala podľa vzťahu (1).



Obr. 2 Schéma zariadenia pre kontinuálne sledovanie charakteristík ozonizácie.

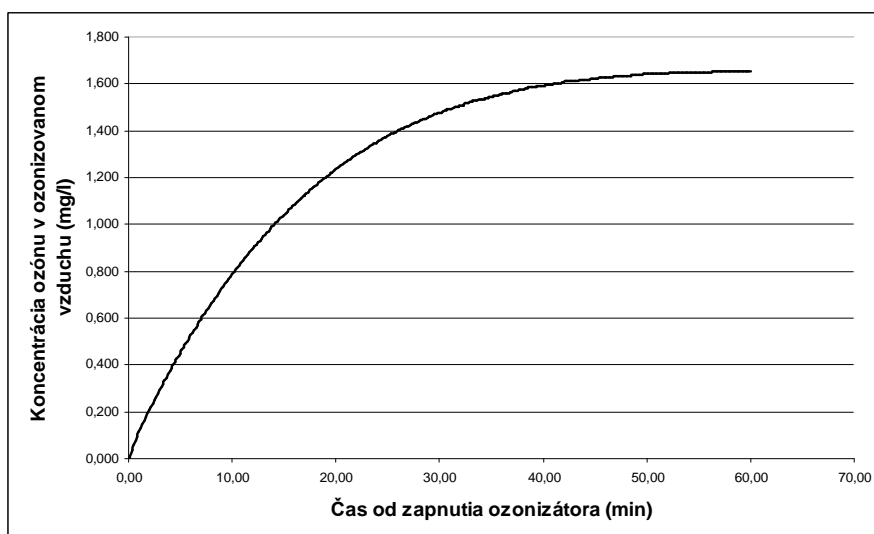
1 – Ozonizátor, 2 – Rotameter, 3 – Tlakomer, 4 – Reaktor pre ozonizáciu (1 litrová kadička s 500 ml vzorky, 2 perlátory), 5 – Čerpadlo na cirkuláciu vzorky, 6 – Spektrofotometer s prietokovou kyvetou

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Štúdium nárastu koncentrácie a okamžitého toku ozónu v ozonizovanom vzduchu

Pre charakterizáciu ozonizačného zariadenia sa realizovalo meranie koncentrácie ozónu vo vzduchu na výstupe z ozonizátora. Koncentrácia ozónu vo vzduchu sa stanovovala spektrofotometricky v prietokovej kyvete. Príklad merania koncentrácie ozónu produkovaného ozonizátorom od jeho zapnutia je uvedený na Obr. 3.

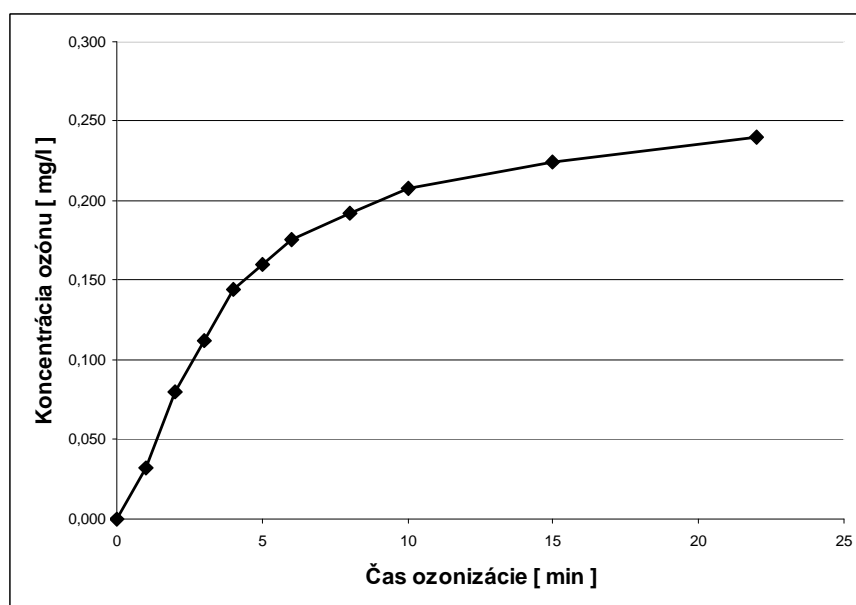
Z hodnotenia koncentrácie ozónu vo vzduchu je zrejmé, že až po približne 40 min činnosti ozonizátora sa zaznamenala maximálna koncentrácia ozónu vo vzduchu. Z meraní možno vyvodit', že ozonizátor možno používať pre štúdium eliminácie PAU až po dostatočne dlhej dobe po jeho zapnutí.



Obr. 3 Nárast koncentrácie ozónu od začiatku ozonizovania vzduchu pri prietoku 2 l/min.

3.2 Štúdium kinetiky nárastu koncentrácie ozónu vo vode prietokovým systémom

V tejto časti práce sa uskutočňovala ozonizácia vody v prietokovom reaktore. Použité prietokové zariadenie dovoľuje okamžitý záznam meraných absorbancií do počítača, pričom sa automaticky registruje čas ozonizácie a absorbancia, výsledky sú tak plynulé, s veľkým počtom nameraných dát. Na Obr. 4 je uvedený príklad vyhodnotenia kinetiky ozonizácie vody pri rýchlosti ozonizovaného vzduchu 1,4 l/min.



Obr. 4 Závislosť koncentrácie ozónu v ozonizovanej vzorke vody od času ozonizácie pri rýchlosti ozonizovaného vzduchu 1,4 l/min

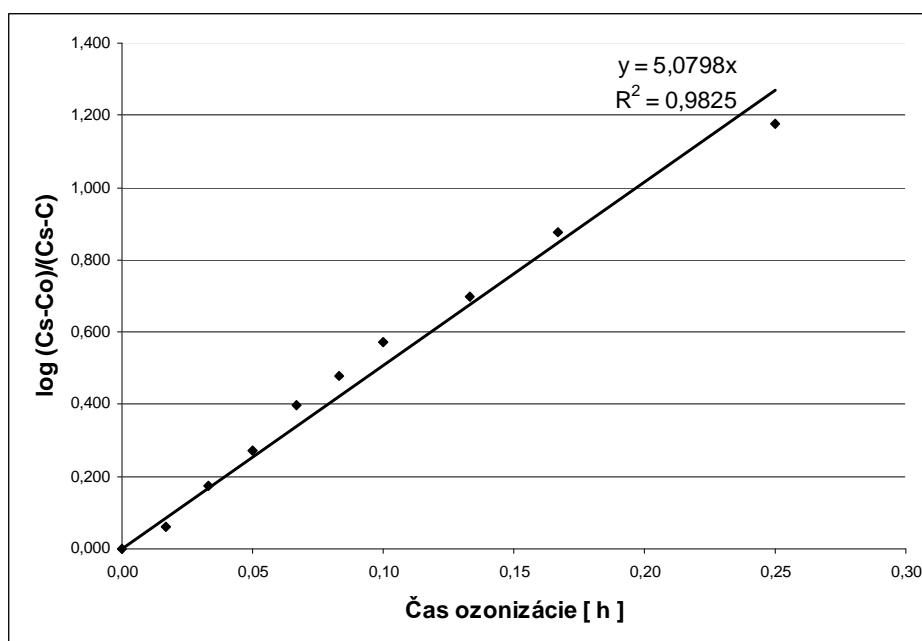


Pre kvantitatívne zhodnotenie kinetických meraní nasycovania vody ozónom sa použila metodika linearizácie výsledkov a výpočtu tzv. ozonizačnej kapacity, charakterizujúcej schopnosť ozonizačného zariadenia produkovať ozón pri ozonizačných procesoch. Výsledky zmeny koncentrácie ozónu v ozonizovanej vode uvedené na Obr. 5 sa prepočítajú do tvaru logaritmu zlomku $\log(C_s - C_0)/(C_s - C)$, kde C_s je saturačná koncentrácia, C_0 je počiatočná koncentrácia a C je okamžitá koncentrácia ozónu. Zo závislosti logaritmu zlomku od času ozonizácie (Obr. 5) sa regresnou analýzou vypočíta smernica priamky, ktorá sa použije pre výpočet ozonizačnej kapacity (OZC) podľa vzťahu (2):

$$\text{OZC} = 2,3 \cdot a \cdot C_s \quad [\text{gh}^{-1}] \quad (2)$$

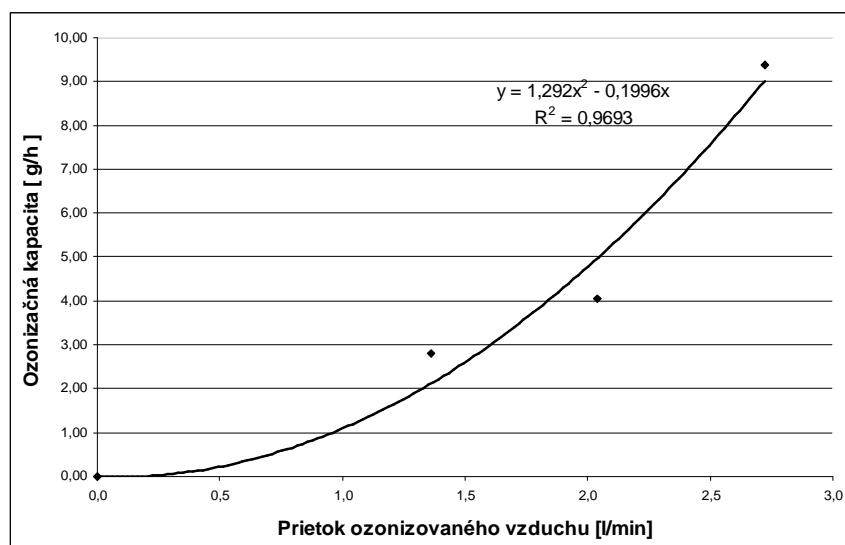
kde $a \dots$ je smernica priamky vypočítaná z regresnej analýzy,
 $C_s \dots$ je saturačná koncentrácia.

Pre konkrétny príklad zhodnotenia ozonizácie vody pri prietoku ozonizovaného vzduchu 1,4 l/min možno vypočítať $\text{OZC} = 2,3 \cdot 5,0798 \cdot 0,240 = 2,80 \text{ gh}^{-1}$.



Obr. 5 Závislosť $\log(C_s - C_0)/(C_s - C)$ od času ozonizácie.

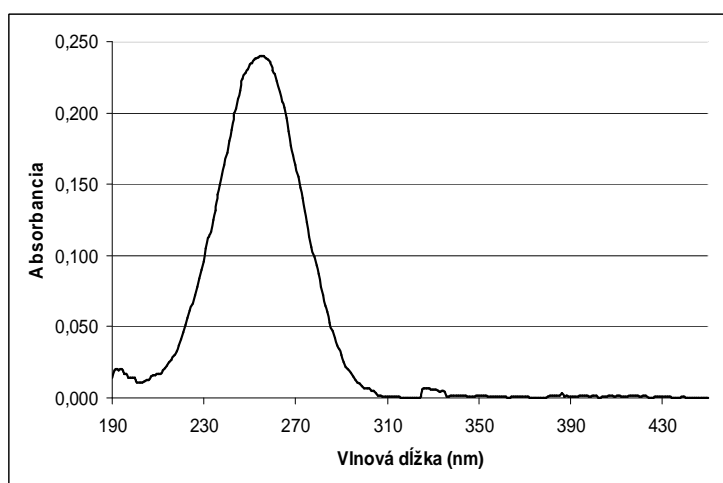
Zmena koncentrácie ozónu vo vode sa merala pri rôznom nastavení prietoku ozonizovaného vzduchu. Z výsledkov týchto meraní za použitia metodiky prepočtu na OZC bolo možné zhodnotiť ozonizačné zariadenie pri rôznom nastavení prietoku ozonizovaného vzduchu. Súhrnne sú tieto výsledky uvedené na Obr. 6.



Obr. 6 Závislosť ozonizačnej kapacity ozonizačného zariadenia Dezoster pri rôznom nastavení prietoku ozonizovaného vzduchu.

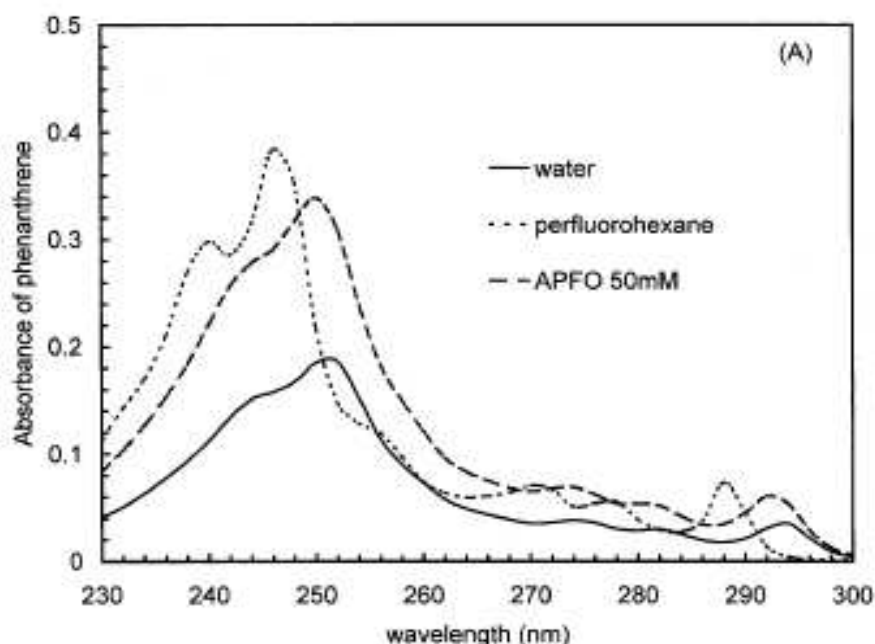
3.3 Poznámky k možnostiam kontinuálneho sledovania eliminácie PAU

Overovala sa možnosť kontinuálneho monitorovania eliminácie ozonizáciou fenantrénu. Pre tento účel sa javí výhodné použitie UV spektrofotometrie, za predpokladu, že ozón má odlišné absorpčné spektrum, ako fenantrén a použité médium, v ktorom sa bude realizovať ozonizácia (voda). V dostupnej literatúre sa našli odkazy na možnosť súčasného merania koncentrácie ozónu a vybraných organických látok. Predbežne sa overila možnosť takéhoto sledovania aj pre fenantrén. Na Obr. 7(a) je znázornené absorpčné spektrum ozónu, ktoré sa porovnávalo s absorpčným spektrom fenantrénu rozpusteného v niektorých rozpúšťadlách (Obr. 7(b)).



a)

Obr. 7 Absorpčné spektrá
a) ozónu v ozonizovanom vzduchu



b)

b) fenantrénu v rôznych rozpúšťadlách (Youn-Joo, 2002)

Porovnaním spektier na Obr. 7(a) a 7(b) možno vysloviť predpoklad, že je možné súčasne stanovovať obsah ozónu (maximum absorbancie pri 254 nm), ako aj obsah fenantrénu (maximum absorbancie pri 295 nm). Uvedený predpoklad treba v ďalšej experimentálnej práci overiť.

4. ZÁVER

V experimentálnej časti sú uvedené výsledky, ktoré boli získané pri hľadaní optimálnych podmienok na prestup ozónu do vody.

V prvej časti experimentálnej práce sa vyhodnocovali koncentrácie okamžitého toku ozónu v ozonizovanom vzduchu. Z meraní možno vyvodíť, že ozonizátor možno používať pre štúdium eliminácie PAU až po dostatočne dlhej dobe (približne 40 min) po jeho zapnutí, kedy sa zaznamenala maximálna koncentrácia ozónu vo vzduchu.

V ďalšej časti práce sa overila možnosť stanovenia koncentrácie ozónu vo vode prietokovým systémom. Zistilo sa, že ozonizačné zariadenie DEZOSTER poskytuje pri priemerne používanom prietoku ozonizovaného vzduchu 1,4 l/min ozonizačnú kapacitu (OZC) $2,80 \text{ gh}^{-1}$.

Overením možnosti kontinuálneho monitorovania eliminácie ozonizáciou fenantrénu možno vysloviť predpoklad, že možno súčasne stanovovať obsah ozónu (maximum absorbancie pri 254 nm), ako aj obsah fenantrénu (maximum absorbancie pri 295 nm). Uvedený predpoklad treba v ďalšej experimentálnej práci overiť.

Prínosom práce bolo získanie skúseností pri práci s ozonizátorom DEZOSTER, zistenie vhodnosti prístroja vo výskume a zistenie jeho charakteristických parametrov.



LITERATÚRA

ZOHAIR, A. et al.:(2006). Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. In: *Chemosphere* 63 (2006), p. 541–553.

TUČEK, M., BENCKO, V., VOLNÝ, J., PETANOVÁ, J.:(2006). Príspevek k odhadu zdravotných rizík expozície výfukovým plynům u celníků na hraničných prechodech. In: *České pracovní lékařství*, 2/2006 (7), s. 73, ISSN 1212-6721.

SCHWARZ, M., VASSÁNYI, Z., TESÁK, M.:(2007).Toxikologické aspekty v environmentálnom inžinierstve na príklade pôsobenia PAU v pracovnom a životnom prostredí. In: *Ekológia a environmentalistika 2007*, Zvolen. Medzinárodná vedecká konferencia.

VELKOVÁ, V., KAČÍK, F.:(2003).Možnosti extrakcie polycyklických aromatických uhľovodíkov zo vzoriek vody. In: *Chem. Listy* 97, 799 – 815 (2003), 55. zjazd chemických spoločností.

ŠTAFFOVÁ, K., HOLOUBEK, I., KOHOUTEK, J.:(1998). Zdroje znečistení ovzduší polycyklickými aromatickými uhľovodíky (PAHs) v povodí rieky Moravy. In: *Ochrana Ovzduší* 1/1998, s. 2-16, ISSN 1211-0337

RAVINDRA, K., MITTAL, A.K., VAN GRIEKEN, R.:(2001). Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. In: *Reviews on Environmental Health* 16, 2001, p. 169–189

KOCOUREK, V., HAJŠLOVÁ, J., TOMANIOVÁ, M.:(2002). Přehled imisní zátěže agrárního ekosystému vybranými prioritními organickými polutanty. Výzkumný ústav rostlinné výroby. Projekt VVF: PROJ/ 2002/10/deklas, Praha. [online] [cit. 2010-02-02; 11:00 SEČ]. Dostupné na internete: <<http://www.phytosanitary.org/projekty/2002/vvf-10-02.pdf>>

FIALA Z. a spol.:(1999). Polycyklické aromatické uhľovodíky I. Kontaminace prostředí a expozice osob. In : *Acta Medica* (Hradec Králové) Suppl. 1999; 42: 77-89

VELKOVÁ V.:(2004). *Kontaminácia vôd a sedimentov polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi*. Technická univerzita vo Zvolene. Vedecké štúdie 11/2004/A, 57 s., ISBN 80-228-1450-4

MIKOŠKOVÁ, J., ČÁP, L., LEMR, K.:(2004). Postupy izolace palyaromatických uhľovodíku a polychlorovaných bifenyly pri jejich stanovení . In *Chem. Listy* 98, (2004) 80 – 85

FLOTRON, V. et al.: (2003). Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction Comparison with other extraction methods. In: *Journal of Chromatography A* 999(2003) 175-184

ČÍK, G.:(2004). *Remediačné postupy PCB*. Záverečná správa k projektu na základe zmluvy č. 148/2003/6.2. Ministerstvo ŽP SR. 2004. [online] [cit. 2010-02-02; 11:30 SEČ]. Dostupné na internete: <www.enviro.gov.sk/servlets/files/8092>

PROUSEK, J., IVANOVA, E., KOČMANÍKOVÁ, M.:(1997). Použití Fentovovy reakce k degradaci vodných roztoků konvenčně používaných barviv a barevných odpadních vod. In: *Chem. Listy* 91 (1997) 48 – 53



LUKEŠ, P.:(2008). Elektrické výboje ve vodě. Vodní hospodárství. In: *Chemagazín* č.2, Ročník XVIII, 2008

VÍDEN, I.:(2005). *Chemie ovzduší*. VŠCHT Praha, 2005, ISBN 80-7080-571-4

HETFLEJ, J., ABATA, S., KUNCOVÁ, G.: (2007). *tert*-Butylmethylether a jeho degradace oxidačními procesy. In: *Chem. Listy* 101(2007) 1011–1019

YOUN-JOO AN, CARRAWAY, E.R.:(2002). PAH degradation by UV/H₂O₂ in perfluorinated surfactant solutions. In: *Water Research* 36(2002), 309-314

Tento príspevok je prezentovaný v rámci riešenia grantovej úlohy KEGA č. 3/6431/08: Stanovenie charakteristík kvantifikácie emisií a indikátorov kvality ovzdušia v podmienkach európskej legislatívy.

Lektoroval: Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Ivana Kopáčiková, MTF STU, Ústav Environmentálneho a Bezpečnostného inžinierstva, Katedra Environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 24 Trnava



PROBLEMATIKA KONTAMINÁCIE OVZDUŠIA ORTUŤOU

PROBLEM THE MERCURY AIR CONTAMINATION ISSUES

Peter KOŠÍK – Iveta MARKOVÁ

ABSTRACT: Mercury is part of living and working environment, it is necessary to comply with safety regulations in order to minimize the effect of mercury. Aerosols of mercury are a group of hazardous chemicals that adversely affect human health and the environment. The article presents basic information on the evaluation of legislative provisions safe handling of mercury and the risks associated with the presence of mercury in the environment and working environment

Key words: mercury emission, hazardous substances, air pollution

ABSTRAKT: Ortuť je súčasťou životného a pracovného prostredia, preto je nutné dodržiavať bezpečnostné predpisy za účelom minimalizácie účinnosti ortuti. Aerosóly ortuti predstavujú skupinu nebezpečných chemických látok, ktoré negatívne vplyvajú na zdravie ľudí a životné prostredie. Článok prezentuje základné informácie o legislatívnych predpisoch hodnotiacich bezpečnú manipuláciu s ortuťou a riziká súvisiace s prítomnosťou ortuti v životnom a pracovnom prostredí.

Kľúčové slová: emisie ortuti, rizikové látky, znečistenie ovzdušia

1 ÚVOD

Chemické látky a produkty sa stali súčasťou materiálov bežne uplatňujúcich sa v praxi. Aj keď ich vlastnosti sú predmetom dôkladného štúdia, vôbec sa nedajú predpovedať ich ekologické efekty v prípade, že pri ich používaní nekontrolovateľne preniknú do životného prostredia. V historickom vývoji človek často až na vlastnej koži spoznal, čo dokázali v spoločnosti mnohé, na prvý pohľad neškodné látky. Najmä priemyselné aktivity ľudí „majú na svedomí“ značné negatívne dopady na prostredie, ako celok. Ortuť je jednou z nebezpečných látok ktorá spĺňa vyššie citovaný výrok.

Cieľom príspevku je poukázať na základné informácie a bezpečnostné pravidlá ohľadom bezpečnej manipulácie s ortuťou, ktorú pre svoje toxické účinky nazývame nebezpečnou látkou. Nebezpečnými chemickými látkami pre ľudí sú látky ktoré môžu spôsobiť smrť, krátkodobé, dlhotrvajúce alebo opakujúce sa poškodenie zdravia, ak sú vdychované, požité alebo absorbované pokožkou (zákon 163/2001 Z. z. v znení neskorších noviel). Nebezpečnými chemickými látkami pre životné prostredie sú látky, ktoré môžu predstavovať okamžité alebo neskoršie nebezpečenstvo pre jednu alebo viac zložiek životného prostredia, ak sa dostanú do životného prostredia.

2 TOXICITA ORTUTI AKO NEBEZPEČNEJ CHEMICKEJ LÁTKY

Vlastnosti ortuti ako chemickej látky sú spracované v Karte bezpečnostných údajov“ jednotlivých výrobcov (napr. [5]) podľa vyhlášky 515/2002 Z. z.

Klasifikácia ortuti ako chemickej látky: T N

V zmysle zákona 163/2002 z. z. ide o nebezpečnú látku ktorá sa označuje príslušnými piktogramami (Obr. 1).



Obr. 1: Symboly nebezpečnosti pre ortuť.

Pre ortuť platia nasledovné popisy nebezpečenstva / ktoré sú v zhode s R-vetami:
23-33-50/53:

T; R23 „Jedovatý pri vdýchnutí,“
R33 „Nebezpečenstvo kumulatívnych účinkov,“
N; R50-53 „Veľmi jedovatý pre vodné organizmy, môže spôsobiť dlhodobé nepriaznivé účinky vo vodnej zložke životného prostredia.“

Manipulácia s ortuťou sa riadi nasledovnými S-vetami:

S: (1/2-)-7-45-60-61

„Uchovávať uzamknutý a mimo dosahu detí“ -

„Uchovávať nádobu tesne uzavretú“ -

„V prípade nehody alebo ak sa necítite dobre, okamžite vyhľadajte lekársku pomoc (ak je to možné, ukážte označenie látky alebo prípravku)“ -

„Tento materiál a príslušná nádoba musia byť zlikvidované ako nebezpečný odpad“ -

„Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia. Oboznámte sa so špeciálnymi inštrukciami, kartou bezpečnostných údajov“

Nariadenie vlády 355/2006 Z. z. o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci je pre ortuť stanovená priemerná NPHV 0,1 mg/m³ a hraničná (kategória) NPHV-III.

Tab. 1.: Najvyššie prípustné expozičné limity plynom, parám, aerosólom s prevažne toxickým účinkom v pracovnom ovzduší (NPEL) (Príloha č. 1 NV 355/2006 Z. z.)

Por. číslo	Chemická látka	EINECS	CAS	NPEL				Upozornenie
				priemerný		hraničný		
				ml.m ⁻³ (ppm)	(mg.m ⁻³)	kate- gória	mg.m ⁻³	
198.	ortuť – kovová, anorganické zlúčeniny (ako Hg)	231-106-7	7439-97-6	-	0,1	II.	0,8	S
199.	ortuť – zlúčeniny organické			-	0,01	-	-	K, S

NPEL (najvyššia prípustná expozičné limity)- priemerná sa nesmie prekročiť v celozmenovom priemere. Celozmenovým priemerom sa rozumie časovo- vážený priemer hodnôt koncentrácií nameraných počas referenčného časového intervalu v dýchacej zóne zamestnanca. MPE priemerné sa vyťahujú na 8 – hod. pracovnú dobu a 40-hod. pracovný týždeň. NPEL hraničná – II.



Kategória II znamená, že NPEL môže byť krátkodobo prekročený maximálne 2 – 8-krát za zmenu. Maximálne trvanie priemernej píkovej expozície nesmie presiahnuť 15minút 4-krát za zmenu v intervale jednej hodiny medzi píkmi, pričom priemerný NPEL za 8-hodinovú zmenu musí byť dodržaný.

K – znamená, že faktor môže byť ľahko absorbovaný kožou.

Niektoré faktory, ktoré ľahko prenikajú kožou, môžu spôsobovať až smrteľné otravy často bez varovných príznakov (napr. anilín, nitrobenzén, nitroglykol, fenoly a pod.). Pri látkach významných prienikom cez kožu, či už v podobe kvapalín alebo pár, je osobitne dôležité zabrániť kožnému kontaktu.

S – znamená, že faktor môže spôsobiť senzibilizáciu.

Senzibilizujúce účinky majú faktory, ktoré spôsobujú vyšší výskyt precitlivenosti alergického typu. Pri práci s nimi je potrebná osobitná opatrnosť. Dodržiavanie najvyššie prípustných expozičných limitov nezabezpečí, že nevzniknú u vnímavých osôb alergické reakcie.

Prejavuje sa výrazná kumulácia faktora v organizme. Pre ortuť je stanovená prípustná hodnota 25 mikrog/L v krvi, pre anorganické a organické zlúčeniny ortuti 100 mikrog/L.

V zmysle zákona č.205/2004 Z.z. o zhromažďovaní, uchovávaní a šírení informácií o životnom prostredí sa pre ortuť a zlúčeniny vzťahuje povinnosť ohlásenia prekročenia doleuvedených

prahových hodnôt podľa zložky životného prostredia:

- Prahová hodnota pre uvoľňovanie do ovzdušia - požaduje sa ohlásenie nad 10 kg/rok
- Prahová hodnota pre uvoľňovanie do vody - požaduje sa ohlásenie nad 1kg/rok
- Prahová hodnota pre uvoľňovanie do pôdy - požaduje sa ohlásenie nad 1kg/rok
- Prahová hodnota pre prenos pre ortuť a zlúčeniny požaduje sa ohlásenie nad 5 kg/rok.

V zmysle vyhlášky MŽP SR č. 706/2002 z.z. o zdrojoch znečisťovania ovzdušia, o emisných limitoch, o technických požiadavkách a všeobecných podmienkach prevádzkovania, o zozname znečisťujúcich látok, o kategorizácii zdrojov znečisťovania ovzdušia a o požiadavkách zabezpečenia rozptylu emisií znečisťujúcich látok, je pre ortuť a jeho zlúčeniny stanovený limit, ktorý sa nesmie prekročiť pri výrobe chlóru (Emisie ortuti v odpadovom plyne odsávanom z priestoru elektrolýzy nesmú prekročiť hodnotu 1,5 g ortuti na tonu vyrobeného chlóru v ročnom priemere) a pri výrobe ortuti na báze tetraedritových koncentrátov (7 mg.m^{-3}).

3 KONTAMINÁCIA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA ORTUŤOU

Súbornú informáciu ohľadom kontaminácie prostredia ortuťou ponúka organizácia Greenpace, ktorá uvádza pre Slovensko nasledujúce skutočnosti:

Problémy spojené s únikom ortuti boli identifikované v mnohých krajinách. K tejto téme existuje rozsiahla literatúra, ktorá poukazuje na vážnu kontamináciu, napríklad sedimentov, rýb a morských cicavcov. U človeka ortuť ťažko poškodzuje pľúca a mozog, čo sa môže prejavovať slabosťou, zvýšenou únavou, poklesom hmotnosti, poruchami trávenia, depresiami či stratami pamäti. Môže sa objaviť trasenie začínajúce na očných viečkach, perách, jazyku a prstoch, ktoré môže neskôr postihnúť horné i dolné končatiny. Úniky ortuti sú problémom aj v EÚ. Popri 10,5 tonách emisií ročne, ktoré priznáva európske združenie výrobcov chlóru Euro Chlor, sa ďalších 50 ton ročne uvoľní vo forme pevného odpadu. Osud ďalších 28 ton ročne je neznámy, pravdepodobne však väčšina z nich unikla do životného či pracovného prostredia.



Na Slovensku je problematika kontaminácie ortuťou z chlóralkalickej elektrolýzy pomerne málo preskúmaná. Napriek tomu dostupné štúdie poukazujú na závažnosť tohto problému v okolí NCHZ Nováky. Greenpace SR predpokladá, že aj napriek opatreniam uskutočneným v NCHZ Nováky pri prechode na uzatvorený proces elektrolýzy, je prostredie dodnes výrazne kontaminované ortuťou. Svedčia o tom aj výsledky geochemického leteckého snímkovania tejto oblasti, kde sa ukazuje výrazná kontaminácia prostredia ortuťou v okolí Novákov a Zemianskych Kostolian. Vzorky, ktoré odobral Greenpeace vo februári 2002, ukazujú, že okrem pokračujúceho výrazného znečistenia odpadových vôd a sedimentov v odpadovom kanáli ortuťou je problémom aj značne kontaminovaná sedimentačná nádrž na pravom brehu rieky Nitra. Nádrž môže byť v budúcnosti zdrojom ďalšieho znečistenia. Navyše u detí z oblasti Nováky – Zemianske Kostolany sa zistil štatisticky významne vyšší obsah ortuti vo vlasoch i nechtoch oproti kontrolnej vzorke. Pri porovnaní Novákov a Zemianskych Kostolian sa aj tu ukázali štatisticky významné rozdiely pri vyšetrení nechtovej v neprospech detí zo Zemianskych Kostolian, ktoré ležia po prúde rieky od závodu NCHZ.

Od decembra 2010 by sa podľa členov Výboru EP pre životné prostredie nemalo môcť medzinárodne obchodovať s ortuťou. Nemalo by byť možné kovový chemický prvok dovážať ani vyvážať z/do tretích krajín.

Dňa 26.7.2008 portal EurActiv zverejnil 29.06.2007 nasledujúce vyhlásenie: Ministri životného prostredia EÚ včera v duchu pôvodného návrhu z dielne Európskej komisie dospeli k dohode v otázkach látok prítomných v povrchových európskych vodách, skladovania ortuti a obmedzenia jej exportu, ktorá je v rozpore s postojom Európskeho parlamentu, požadujúcim prísnejšie normy. Rada EÚ sa postavila proti návrhu Európskeho parlamentu z prvého čítania o zákaze vývozu tejto látky od roku 2010, pričom schválila pôvodný návrh Komisie, ktorý hovorí o roku 2011 ako o hraničnom termíne v tejto otázke. Ministri pritom vôbec nerokovali o návrhu Parlamentu rozšíriť tento zákaz aj na dovoz ortuti, ktorý by v podstate znamenal absolútny koniec obchodovaniu s ortuťou v EÚ. Rada EÚ sa taktiež rozhodla na nerozširovaní zákazu na zmesi s obsahom ortuti.

V otázke skladovania ortuti sa Rada zhodla na potrebe vypracovania bezpečnej metódy likvidácie týchto látok a vymedzenia právnych podmienok pred samotným začatím uskladňovania.

4 ZÁVER

Ortuť by sa mala pred úplnou likvidáciou skladovať "spôsobom, ktorý je bezpečný pre ľudské zdravie a životné prostredie", zhodujú sa poslanci EP a ministri životného prostredia. Kov sa bude skladovať buď v špeciálnych nadzemných nádobách alebo hlboko pod povrchom Zeme - v starých soľných baniach alebo v bezpečných skalných útvaroch. Myšlienka soľných baní ako miesta dočasného a potenciálne aj trvalého uskladnenia zostáva stále aktuálna.

LITERATÚRA

BALOG, K. - ŠOLTÝS, J (2001):. Nebezpečné látky a prípravky - Zákon o chemických látkach a chemických prípravkoch a ďalšie súvisiace všeobecne záväzné právne predpisy. *ARPOS 2/2001*.

CONEVA, I. – ČAHOJOVÁ, E (2003):. Riziká spojené s únikom nebezpečných látok pri použití vody na hasenie požiaru vybraných anorganických horľavých látok. In: *Riešenie krízových situácií v špecifickom prostredí*. 8. medzinárodná konferencia. Fakulta bezpečnostného inžinierstva, ŽU Žilina, 17.-18.jún 2003, s. 63-68.



ĎURIŠOVÁ, B. - RUŽINSKÁ, E. (2007): Chemické látky – rizikové faktory v životnom prostredí. In: *Zborník referátov „Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia VI.“* FEE TU Zvolen, SAV ÚEL. s. 231-236. ISBN 80-228-1685-X.

http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/21.pdf

POOR, R (2001).: Biela kniha Stratégia budúcej chemickej politiky v EÚ. *ARPOS 3–4/2001*, s. 46- 47.

TUREKOVÁ, I. (2003): Náhrady freónových technológií. In: *Požárni ochrana '03*. TU-VŠB Ostrava, 2003, s. 341-342.

Oznámenie Komisie Rade a Európskemu parlamentu „Stratégia Spoločenstva týkajúca sa ortuti“ /SEC (2005), č. 101

<http://www.euractiv.sk/zivotne-prostredie/clanok/ortut-rozdelila-parlament-a-radu>

<http://www.euractiv.sk/ekonomika-a-euro/clanok/rada-eu-vs-europsky-parlament-v-otazke-ortuti>

Nariadenie vlády 355/2006 Z. z. o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci.

ZELENÝ, J. A KOL. (2006): *Riziká v priemysle*, Technická univerzita vo Zvolene. ISBN 80-228-1638-8, 320 s. a príloha na CD, 279 s. In: MARKOVÁ, I.: *Nebezpečné látky*, 11. kapitola, s. 170 – 200 a príloha CD.

Problematika príspevku je riešená v rámci grantového projektu VEGA MŠ SR, č. projektu 1/0483/08.

Lektoroval: Ing. Eva Ružinská, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Peter Košík

doc. RNDr. Iveta Marková, PhD.,

Katedra protipožiarnej ochrany, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene,

T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen

peterkosik.zvolen@gmail.com

markova@vsld.tuzvo.sk



POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHL'OVODÍKY A ICH OSUD V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND THEIR FATE IN ENVIRONMENT

Veronika KUPKOVÁ – Maroš SOLDÁN

ABSTRACT: This contribution is about selected persistent organic pollutants (POPs), especially about polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), their creation, sources, occurrence, properties and possibilities of PAHs determination and removal from contaminated soils by different remediation methods. Determination of PAHs was made by high pressure liquid chromatography (HPLC) with UV detector and the model pollutants were naphthalene and phenanthrene.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, contaminated soil, HPLC chromatography

ABSTRAKT: Príspevok sa zaoberá vybranými perzistentnými organickými polutantmi (POP), konkrétne polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi (PAU), ich vznikom, zdrojmi, výskytom, vlastnosťami a možnosťami stanovenia a odstraňovania z kontaminovanej pôdy. Polycyklické aromatické uhľovodíky sa stanovovali metódou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s UV detektorom, pričom ako modelový polutant bol použitý naftalén a fenantrén.

Kľúčové slová: polycyklické aromatické uhľovodíky, kontaminovaná pôda, HPLC chromatografia

ÚVOD

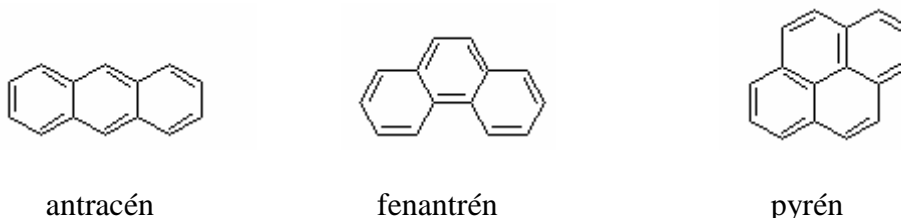
Človek svojou činnosťou produkuje obrovské množstvá chemických látok, ktoré sa stali súčasťou prostredia a vyskytujú sa v ňom v nezanedbateľných množstvách. Pozornosť sa venuje výskytu a šíreniu škodlivín vo výrobnom procese a životnom prostredí. Jedna z najproblematickejších skupín látok, ktorej sa v dnešnej dobe venuje veľká pozornosť, sú polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), ktoré sa radia medzi perzistentné organické polutanty (POP). Tieto látky sa vyznačujú dominantnými fyzikálnochemickými a environmentálno-chemickými vlastnosťami, ako sú odolnosť voči degradačným procesom, bioakumuláciou, lipofilným charakterom a globálnym dosahom. Vďaka charakteristickým vlastnostiam, ktoré majú, sa dostávajú do jednotlivých zložiek prostredia. Prevažná väčšina týchto látok predstavuje nebezpečenstvo pre životné prostredie a má nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie. Štúdiá depozície, transportu, distribúcie a degradácie sa stala významnou vednou disciplínou.

1. POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHL'OVODÍKY

Polycyklické aromatické uhľovodíky sú mimoriadne rozsiahla a diverzifikovaná skupina perzistentných organických zlúčenín vyskytujúcich sa vo všetkých zložkách prostredia. Sú to organické látky s charakteristickými vlastnosťami ako perzistencia, bioakumulatívnosť a toxicita, ktoré majú potenciálnu schopnosť mutagénnosti, karcigenity a teratogenity (Vaňová, 2007). Základ chemickej štruktúry polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) tvorí atóm uhlíka a vodíka, usporiadaných do kondenzovaných benzénových jadier, ktoré sa nachádzajú od dvoch a viac množstiev v trojakom usporiadaní - v lineárnom, angulárnom alebo klastrovom (Obr. 1), pričom ich rôznorodé situovanie vedie



k veľmi širokému spektru rozmanitých foriem (Vaňová 2007, Kupková, Rábara 2009). Za normálnych podmienok sú to látky pevné, väčšinou bezfarebné, biele alebo nažltlé (Kupková, Rábara 2009).



Obrázok 1 Usporiadania: lineárne – antracén, angulárne – fenantrén, klastrové – pyrén

1.1 Vznik a zdroje PAU

Polycyklické aromatické uhľovodíky vznikajú najmä pri nedokonalom spaľovaní organického materiálu. Ich vznik prebieha v dvoch fázach – pyrolýza a pyrosyntéza. Organické molekuly sa najprv štiepia pri vysokých teplotách (700 °C) na menšie nestabilné produkty (pyrolýza), tieto zlúčeniny (zväčša radikály) rekombinujú pri vysokej teplote (500-800 °C) za vzniku pomerne stabilných aromatických uhľovodíkov (pyrosyntéza).

V prírodnom prostredí vznikajú PAU aj prirodzenými cestami, ich produkcia antropogénnou činnosťou je však podstatne významnejšia. Významným zdrojom PAU sú lesné a preriové požiare, keď vznikajú polyaromatické uhľovodíky v plynnej a tuhej forme. Ich zloženie závisí od chemického zloženia a teploty plameňa, dokonca aj od smeru vetra pri požari. (Veľková, 2004)

K hlavným antropogénnym zdrojom patria procesy výroby elektrickej a tepelnej energie, spaľovania odpadov, doprava (motorové vozidlá, lietadlá, motorové člny a lode, dieselové lokomotívy, ale aj opotrebovanie asfaltových povrchov, pneumatík a motorového oleja), lokálne domáce kúreniská a niektoré priemyselné technológie (koksárne, podniky na spracovanie ropy, niektoré metalurgické podniky a i.). Priamo sa vyrábajú len niektoré PAU.

1.2 PAU v životnom prostredí

Polycyklické aromatické uhľovodíky sa vyskytujú v každej zložke životného prostredia. Údaje o globálnej emisii polycyklických aromatických uhľovodíkov hovoria o rádovo desaťtisícoch až stotisícoch ton vstupujúcich ročne do atmosféry a hydrosféry (odhaduje sa, že každoročne je životné prostredie zaťažené asi 300 000 tonami PAU, z toho okolo 45 000 t vstupuje do ovzdušia, približne 23 000 t do vody a zvyšok do pôdy). (Pecka, 1995) Polyaromatické uhľovodíky podliehajú v prostredí rôznym transformačným procesom. PAU vyskytujúce sa na určitej lokalite môžu na danom mieste vzniknúť alebo môžu byť do daného miesta transportované vzdušným prúdením sorbované na tuhé častice z oblastí priemyselných a mestských aglomerácií aj na značné vzdialenosti. Suchou alebo mokrou depozíciou prenikajú do vody a pôdy a následne sa môžu dostať do živých organizmov a kumulovať sa v rastlinných pletivách a živočíšnych tkanivách.



1.3 PAU v ovzduší

Vo voľnom ovzduší sa PAU v menšom množstve vyskytujú v plynnej forme a väčší podiel je sorbovaný na povrchu tuhých častíc rozptýlených v atmosfére. V atmosfére sú PAU vystavené rôznym procesom – distribúcia, transport, depozícia a degradácia. Na dĺžku zotrvania polyaromátov sorbovaných na tuhých časticiach a na ich transport do rôznych oblastí vplýva veľkosť častíc a meteorologické podmienky. Väčšie častice sú zväčša usadzujú a stávajú sa súčasťou mestských splašiek. PAU sú však v atmosfére viazané na častice veľmi malých rozmerov, ktoré sa v ovzduší zdržujú rádovo niekoľko týždňov, podliehajú meteorologickým vplyvom a môžu byť transportované na veľké vzdialenosti. Podstatná časť PAU je viazaná na respirabilnú frakciu (veľkosť častíc pod 1 μ m) vzdušných aerosólov, čo predstavuje nebezpečenstvo pre živé organizmy a najmä človeka. PAU podliehajú v ovzduší aj rozličným chemickým premenám – oxidácia a vzájomné reakcie s inými zlúčeninami, čo tiež vplýva na podiel a dĺžku zdržania sa v atmosfére.

PAU sa v životnom prostredí nevyskytujú samostatne, ale nachádzajú sa vo všetkých jeho zložkách ako zmes viacerých z nich. Významnou a charakteristickou je zmes PAU v mestskom ovzduší, ktorá vzniká kombináciou priemyselných a dopravných zdrojov a domácich kúrenísk. Podľa charakteristických profilov PAU je možná identifikácia zdroja emisií. Každý takýto zdroj sa vyznačuje určitým malým, ale typickým množstvom zlúčenín. Fluorantén a pyrén pochádzajú najmä zo spaľovacích procesov, pričom na odlíšenie jednotlivých procesov a zariadení slúžia ich vzájomné pomery. Pri spaľovaní uhlia vznikajú sírne heterocyklické polyaromatické zlúčeniny. Pri pozorovaní ročného vývoja emisií PAU v atmosfére sú badateľné výrazné sezónne výkyvy. Všeobecne platí, že v zimnom období sa hlavne v mestskom ovzduší nachádza väčšie množstvo PAU ako v letných obdobiach, čo vyplýva z najmä vyššej prevádzky strojov (podstatný podiel tvoria domáce kúreniská) a zo zimných meteorologických podmienok (teplotná inverzia, charakteristiky slnečného žiarenia) (Veľková, 2004). Vo vzduchu sa kombináciou iných chemických látok a slnečného žiarenia rozkladajú v priebehu pár dní až týždňov (Hocman, 1986). Faktory ovplyvňujúce osud PAU v ovzduší sú (Čížek, 1995):

- atmosférické reakcie, predovšetkým fotochemické, oxidačné a termické,
- posuny rovnováhy v aerosóloch medzi plynným a tuhým skupenstvom, závislé na teplote a molekulovej hmotnosti individuálnej zlúčeniny,
- meteorologické podmienky – procesy prenosu, zriedenie nárastom výšky atď.

1.4 PAU v pôde a sedimentoch

Do pôdy a sedimentov PAU vstupujú suchou a mokrou depozíciou z atmosféry, vylúhovaním z vôd, rozpadom odumretých rastlinných tkanív, významným zdrojom sú stepné a lesné požiare a činnosť ľudskej spoločnosti (používanie čistiarenských kalov v poľnohospodárstve). Schopnosť polyaromátov usádzať sa a pohybovať sa v pôde závisí od ich fyzikálno-chemických vlastností, typu pôdy, pôdnej vlhkosti, teploty, prítomnosti iných látok, hodnoty pH. Z pôdy sú polyaromáty odstraňované vymývaním z vrchných horizontov do povrchových alebo aj spodných vôd, odnosom z pôdneho povrchu do atmosféry, asimiláciou rastlinnými organizmami, degradačnými procesmi pôdnu mikrobiotou, sorpciou na pôdne častice a abiotickou degradáciou (hydrolýza, fotodegradácia). Avšak dlhú dobu tiež môžu byť akumulované v pôdnom prostredí v relatívne vysokých koncentráciách. Analýza jednotlivých pôdnych horizontov sa môže podobne ako u sedimentov využívať na „historický



monitoring“. (Veľková, 2004, Gan, 2009, Šimek, 2004, Rababah, 2002). Najdôležitejším procesom degradácie PAU v sedimentoch je mikrobiálna degradácia. V plytkých pobrežných vodách môže istý podiel prebrať aj fotodegradácia. (Gan, 2009, Rababah, 2002).

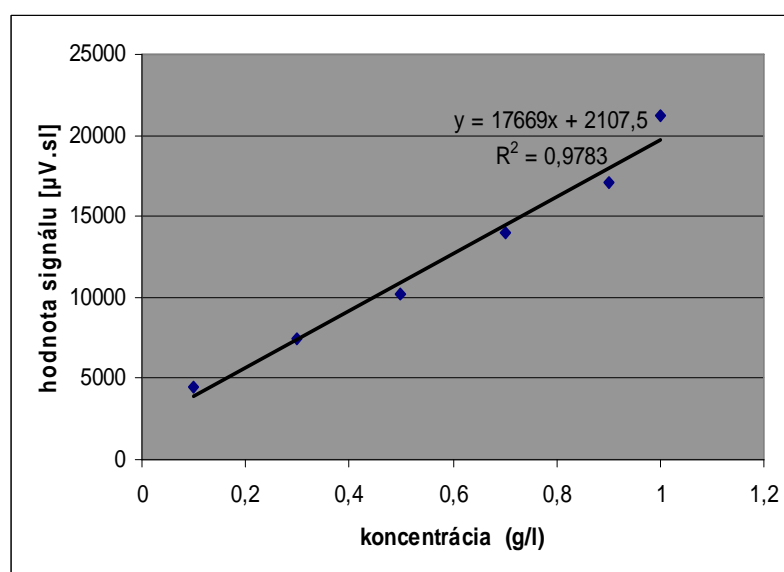
2. MATERIÁL A METÓDY

Na stanovenie vybraných PAU vo vzorkách bol použitý HPLC chromatograf HITACHI typ LaChrome. V práci boli použité dva typy vzoriek pôd, na ktorých sme skúmali schopnosť extrakcie vybraného PAU – fenantrénu resp. naftalénu použitím rôznych rozpúšťadiel a rôznej mobilnej fázy. Vzorky pôdy boli predpripravené, vysušené a rozsitované. Vzorka **A4** predstavuje pôdny typ - **pararendzina modálna PR_m** a vzorka **A5** je **luvzem kultizemná LM_m**. Ako modelové polutanty boli zvolené fenantrén a naftalén, pričom ako rozpúšťadlo bol použitý metanol, resp. acetón a ako mobilná fáza metanol, resp. acetonitril : voda v pomere 1:1.

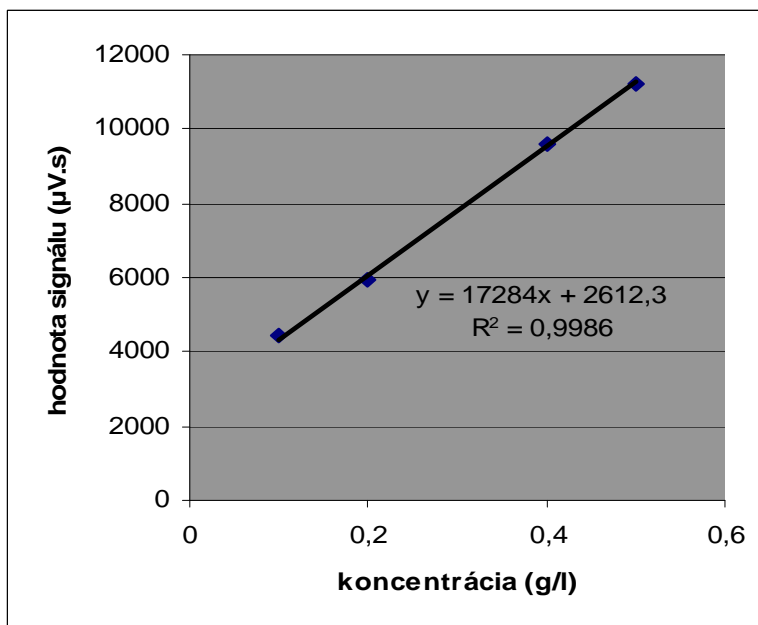
Na začiatok boli vytvorené kalibračné krivky fenantrénu a naftalénu v použitých rozpúšťadlách. Následne boli vzorky pôdy v množstve približne 5 g v kontakte s vybraným PAU s koncentráciou 0,1 g l⁻¹ (10 ml) po dobu 30 minút v horizontálnej trepačke, následne boli vzorky vložené na 5 minút do ultrazvukovej vaničky a potom boli vzorky pôdy oddelené od roztoku PAU v odstredivke. Výluh bol následne aplikovaný na chromatografickú kolónu a na základe retenčného času a veľkosti jednotlivých pík bola z kalibračnej krivky vypočítaná približná koncentrácia vybraného PAU.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

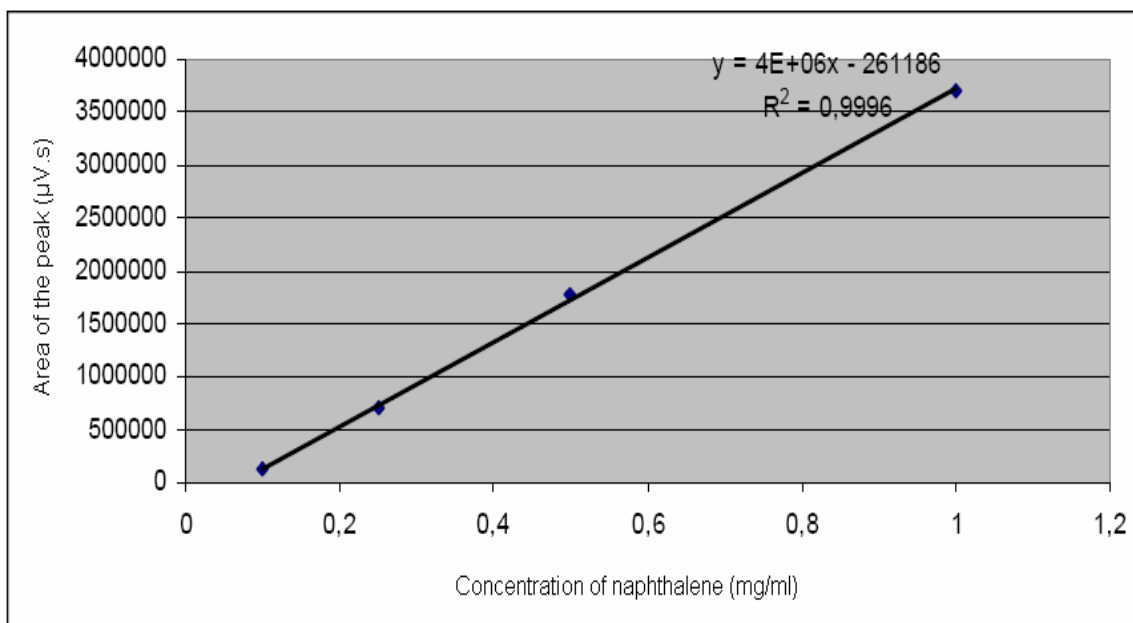
Retenčný čas naftalénu v metanole bol určený ako 2,97 min. (Kupková, Rábara, 2009). Retenčný čas fenantrénu v metanole bol približne 24 min. (Kupková, Hostin, 2009). Retenčný čas fenantrénu v acetóne bol približne 25,4 min. Na Obrázku 2, 3, 4 sú zobrazené kalibračné krivky fenantrénu v metanole a acetóne a naftalénu v metanole pri vlnovej dĺžke 330 a 245 nm.



Obrázok 2 Kal. krivka PHE v metanole 330 nm



Obrázok 3 Kal. krivka PHE v acetóne 330 nm (Kupková, Hostin, 2009)



Obrázok 4 Kalibr. krivka Nph v metanole 245 nm (Kupková, Rábara, 2009)

Všetky vzorky boli merané vo viacnásobne, pričom výsledky predstavujú ich aritmetický priemer. Niektoré odľahlé výsledky neboli použité z dôvodu veľkej odchýlky. Z nameraných výsledkov možno konštatovať:



Účinnosť extrakcie naftalénu zo vzorky A5 bola približne 12,7 %. Pri tejto analýze bol ako mobilná fáza použitý čistý metanol, vlnová dĺžka 245 nm a kolóna LICHROCART 250-4 num. 632423. Extrakcia zo vzorky A4 sa neuskutočnila.

Účinnosť extrakcie fenantrénu pri použití metanolu ako rozpúšťadla, kolóne LiChroCART® 25-4 LiChrospher® 60 RP-select B (5 µm), pri vlnovej dĺžke 330 nm a mobilnej fáze acetonitril : voda v pomere 1:1 bola pri vzorke A4 bola veľmi nízka, takmer nulová. Pri vzorke A5 a tých istých podmienka bola však účinnosť extrakcie fenantrénu takmer 70 %.

Pri použití acetónu ako rozpúšťadla a rovnakých podmienkach ako pri použití metanolu bola extrakcia fenantrénu zo vzorky A4 približne 80%, avšak pri vzorke A5 sa fenantrén vôbec nevyextrahoval.

4. ZÁVER

Polycyklické aromatické uhľovodíky vďaka svojim vlastnostiam, akými sú perzistencia, bioakumulatívnosť a toxicita patria do veľkej skupiny organických látok, ktoré nazývame perzistentné organické polutanty. Vyskytujú sa vo všetkých zložkách životného prostredia. Keďže vznikajú hlavne nedokonalým spaľovaním resp. spaľovaním organických materiálov, vyskytujú sa aj v ovzduší, kde sa viažu za tuhé častice. V atmosfére sú PAU vystavené rôznym procesom – distribúcia, transport, depozícia a degradácia. Takto sa dostávajú aj do vody, pôdy a sedimentov. V pôdach a sedimentoch pretrvávajú dlhodobo. Ich extrakcia z pôdy je veľmi zložitá, je potrebné vykonať viacnásobnú extrakciu resp. použiť mikrobiálnu degradáciu na ich odstránenie. Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že vhodnou metódou na stanovenie PAU je vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC), avšak túto metódu je potrebné optimalizovať, hľadať vhodné rozpúšťadlá a tiež rôzne druhy kolón. Nevýhodou je časová náročnosť tejto metódy.

LITERATÚRA

VÁŇOVÁ, L. : 2007. Dizertačná práca - *Využití in vitro kultur při studiu vlivu perzistentních organických polutantů na rostliny*. Brno : 2007. 35 s. [online]. [cit. 2009-10-26; 13:12 SEČ]. Dostupné na internete:<http://is.muni.cz/th/55186/prif_r/Teze_Vanova.txt>

VEĽKOVÁ, V. : 2004. *Kontaminácia vôd a sedimentov polycyklických aromatických uhľovodíkov*. Zvolen: TU Zvolen, 2004. ISBN 80-228-1450-4.

PECKA, K. 1995. Polycyklické aromatické uhľovodíky – vznik, složení, chování, vlastnosti. In *Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU): Sborník referátu ze seminára*. Praha.1995 s. 11-22

HOCMAN, G.: 1986. *Chémia a karcinogenita*. Bratislava : Alfa, 1986. 136 s. MDT 616-006

ČÍŽEK, Z. : 1995. Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU). In *Aktuální ekologické otázky E-95*. Praha : BIJO TC a.s., 1995, 146 s

CAJTHAML, T. et al. : 2001. Mikrobiální degradace polycyklických aromatických uhľovodíku. In: *Chemické listy*. 2001. č. 95, S. 404-410, ISSN 0009-2770

GAN, S., et al. : 2009. *Remediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons*. Journal of Hazardous Materials. 2009. č. 172, p. 532-549



ŠIMEK, M. : 2004. *Základy nauky o půdě 4. Degradace půdy*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budejovicích, 2004, s, 209-210. ISBN 80-7040-667-4

RABABAH, A. et al: 2002. *Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. I – Modified extraction technique*. Chemosphere 46 (1). 2002, 39-47

KUPKOVÁ, V., HOSTIN, S: 2009. *Možnosti stanovenia polycyklických aromatických uhľovodíkov v pôdach a sedimentoch vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou*. In: Novus Scientia 2009 : 11. Celoštátna konferencia doktorandov Strojníckých fakúlt technických univerzít a vysokých škôl. Košice, 25.11. 2009. - Košice : Technická univerzita v Košiciach, 2009. - ISBN 978-80-553-0305-5. - S. 591-597

KUPKOVÁ, V., RÁBARA, L. : 2009. *Occurrence and methods of PAHs determination in soils and bottom sediments*. - APVV LPP 0171-07. In: International Doctoral Seminar 2009 : Proceedings. 17-19 May 2009, Smolenice Castle, SR. - Trnava : AlumniPress, 2009. - ISBN 978-80-8096-088-9. - S. 162-170

Tento príspevok je prezentovaný v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA č. 1/0352/09: Využitie inovatívnych progresívnych oxidačných metód pri odstraňovaní organických polutantov z odpadových vôd strojárskoho priemyslu s využitím odpadov z výroby a spracovania kovov ako katalyzátorov

Lektoroval: Ing. Eva Ružinská, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Veronika Kupková, MTF STU, Ústav Bezpečnostného a Environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 24 Trnava
doc. Ing. Maroš Soldán, PhD., MTF STU, Ústav Bezpečnostného a Environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 24 Trnava



MOŽNOSTI ŠTÚDIA KVALITY OVZDUŠIA V PROSTREDÍ EXPERIMENTÁLNEHO MODELU

POSSIBILITIES STUDY OF AIR QUALITY IN EXPERIMENTAL MODEL ENVIRONMENT

Andrea NEUPAUEROVÁ

ABSTRACT: The paper deals with assessment of air quality in buildings in term of thermo-technical properties of building constructions. For more detail describes to realization procedure of experimental model for study of thermo-humidity processes in indoor environment in dependence on different location of heating and ventilating elements.

Key words: air quality, building constructions, model

ABSTRAKT: Príspevok sa zaoberá hodnotením kvality ovzdušia v budovách z hľadiska tepelno-technických vlastností stavebných konštrukcií. Podrobnejšie popisuje postup realizácie experimentálneho modelu pre štúdium tepelno-vlhkostných dejov vo vnútornom prostredí v závislosti od rôzneho umiestnenia vzduchotechnických a vykurovacích prvkov.

Kľúčové slová: kvalita ovzdušia, stavebné konštrukcie, model

1. ÚVOD

Obmedzenie prirodzenej výmeny vzduchu v budovách spôsobuje kumulovanie škodlivín vo vnútornom prostredí, čo sa negatívne prejavuje na zdraví ich užívateľov. Významnými škodlivinami vo vnútornom vzduchu sú prchavé organické látky (volatile organic compounds – VOCs), ktoré sa do pobytových priestorov dostávajú v dôsledku uvoľňovania zo stavebných materiálov a výrobkov na báze drevotriesky, penových a kompozitných tepelnoizolačných materiálov, podlahových krytín, čalúnenia a pod. Medzi prchavé organické látky patria organické zlúčeniny: alkány, alkény, aromáty, alkoholy, aldehydy, ketóny, monokarboxylové kyseliny, estery, étery, amíny a heterocyklické N-zlúčeniny. Celý rad z nich má toxické, resp. karcinogénne účinky (Černecký, Neupauerová, 2010). VOCs zaťažujú interiér predovšetkým emisiami formaldehydu, benzénu, toluénu, xylénov ako aj ďalšími chemickými látkami, ktoré sa viažu na oblasť povrchových úprav rôznych materiálov (drevo, kovy, plasty, textílie, papier). Sú súčasťou rôznych rozpúšťadiel, riedidiel a tvrdív používaných pri príprave mnohých stavebných a kompozitných materiálov, ale aj dreveného nábytku (Ružinská, 2009). Prídavným faktorom kumulácie týchto škodlivín vo vnútorných priestoroch je menší objem miestností. Podmienky pre navrhovanie stavebných konštrukcií a ich detailov sú určené predovšetkým STN 73 0540-2: 2002, podľa ktorej pri návrhu stavebných konštrukcií a priestorov vymedzených určeným stavom vnútorného prostredia bytových a nebytových budov je požadované kritérium minimálnych tepelnoizolačných vlastností stavebnej konštrukcie (maximálnej hodnoty súčiniteľa prechodu tepla konštrukcie U), kritérium výmeny vzduchu (minimálnej priemernej výmeny vzduchu v miestnosti), hygienické kritérium (minimálnej teploty vnútorného povrchu) a energetické kritérium (maximálnej mernej potreby tepla na vykurovanie). Funkčné požiadavky zahŕňajú šírenie tepla, vlhkosti a vzduchu stavebnou konštrukciou, tepelnú stabilitu miestnosti a mernú potrebu tepla. Fyzikálne faktory vnútorného vzduchu, t.j. teplota a relatívna vlhkosť majú dominantný vplyv na uvoľňovanie škodlivín zo stavebných konštrukcií do vnútorného



prostredia budov (Neupauerová, 2008). V priestoroch určených na dlhodobý pobyt ľudí sa zabezpečujú optimálne podmienky tepelno-vlhkostnej mikroklímy v teplom aj chladnom období roka. Predpoklady na optimálne mikroklimatické podmienky má vytvoriť stavebné riešenie budov. Na miestach, kde to stavebné riešenie budovy neumožňuje, treba tieto podmienky zabezpečiť technickým zariadením.

2. HODNOTENIE TEPELNO-TECHNICKÝCH VLASTNOSTÍ STAVEBNÝCH KONŠTRUKCIÍ

Tepelnú rovnováhu v miestnosti možno zabezpečiť vhodnou teplotou vnútorného vzduchu, teplotou vnútorných povrchov stavebných konštrukcií, relatívnou vlhkosťou, rýchlosťou prúdenia vnútorného vzduchu ako i činnosťou človeka. Pri hodnotení tepelno-technických vlastností stavebných konštrukcií sa v súčasnosti používajú normy uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Prehľad noriem pre hodnotenie tepelno-technických vlastností stavebných konštrukcií (Sternová, 2006)

Norma	Názov
STN EN ISO 6946	<i>Stavebné konštrukcie. Tepelný odpor a súčiniteľ prechodu tepla. Výpočtová metóda (ISO 6946:1996)</i>
STN EN ISO 10211-1	<i>Tepelné mosty v budovách pozemných stavieb. Tepelné toky a povrchové teploty. Časť 1: Všeobecné výpočtové metódy (ISO 10211-1: 1995)</i>
STN EN ISO 10211-2	<i>Tepelné mosty v budovách pozemných stavieb. Výpočet tepelných tokov a povrchových teplôt. Časť 2: Lineárne tepelné mosty (ISO 10211-2: 2001)</i>
STN EN ISO 14683	<i>Tepelné mosty v stavebných konštrukciách. Lineárny stratový súčiniteľ. Zjednodušené metódy a orientačné hodnoty (ISO 14683: 1999)</i>
STN EN ISO 10077-1	<i>Tepelnotechnické vlastnosti okien, dverí a okeníc. Výpočet súčiniteľa prechodu tepla. Časť 1: Zjednodušená metóda (ISO 10077-1: 2000)</i>
STN EN ISO 13789	<i>Tepelnotechnické vlastnosti budov. Merná tepelná strata prechodom tepla. Výpočtová metóda (ISO 13789: 1999)</i>
STN EN ISO 13788	<i>Tepelnovlhkostné vlastnosti stavebných dielcov a konštrukcií. Vnútorná povrchová teplota na vylúčenie kritickej povrchovej vlhkosti a kondenzácie vnútri konštrukcie. Výpočtová metóda (ISO 13788: 2001)</i>

Primárnymi faktormi tepelno-vlhkostnej mikroklímy v budovách sú vonkajšie klimatické podmienky, ktoré sa prejavujú v závislosti na stavebnom riešení plášťových i vnútorných konštrukcií vo vnútornom prostredí budov. Význam tepelno-technických vlastností konštrukcií obvodového plášťa je značný, dominantný vplyv má presklenie budov.



Ďalším faktorom sú vnútorné zdroje tepla a vodnej pary. Všetky tepelné a vlhkosťné toky z vonkajšieho i vnútorného prostredia majú neustály charakter a v dôsledku toho charakteristické parametre tepelno-vlhkostnej zložky prostredia podliehajú zmenám a kolísaniu v dennom i ročnom cykle. Vzduchotechnické systémy, predovšetkým klimatizácia alebo teplovzdušné vykurovanie sa používajú na zmiernenie týchto vplyvov a nastavenie konštantných parametrov prostredia v optimálnych hodnotách (Gebauer, Rubinová, Horká, 2005).

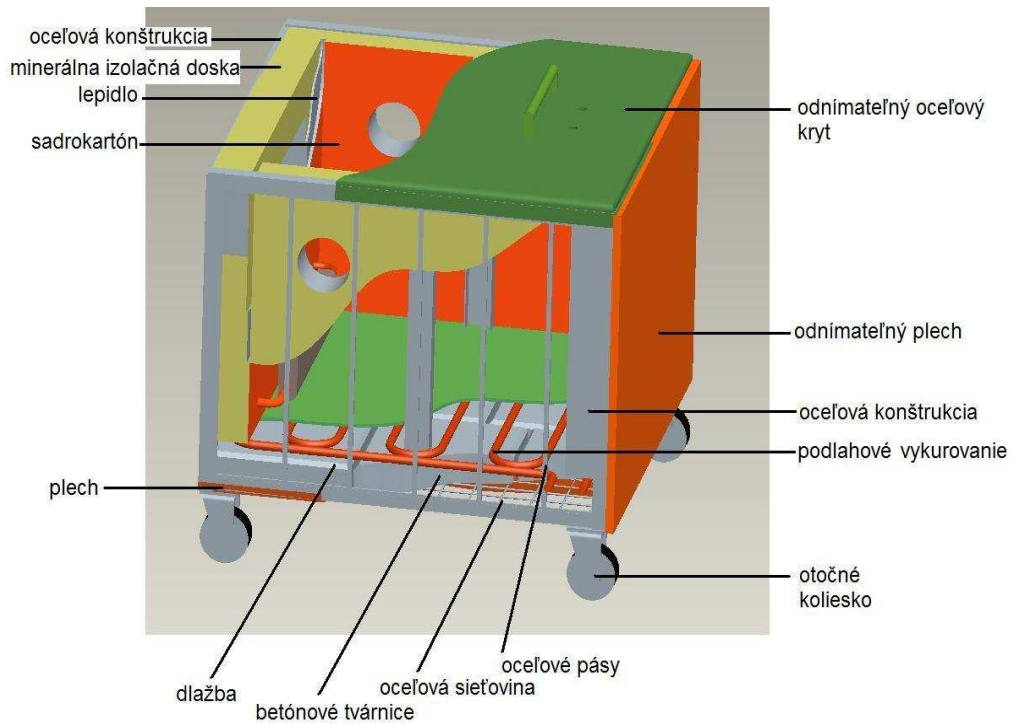
Experimentálne metódy využívané v technike prostredia sú schopné podľa zákonitostí envirosystému budov riešiť problémy dosiahnutia požadovanej tepelnej pohody prostredia s minimálnymi dopadmi nepriaznivých vplyvov technického zariadenia na vnútorné prostredie.

3. MATERIÁL A METÓDY

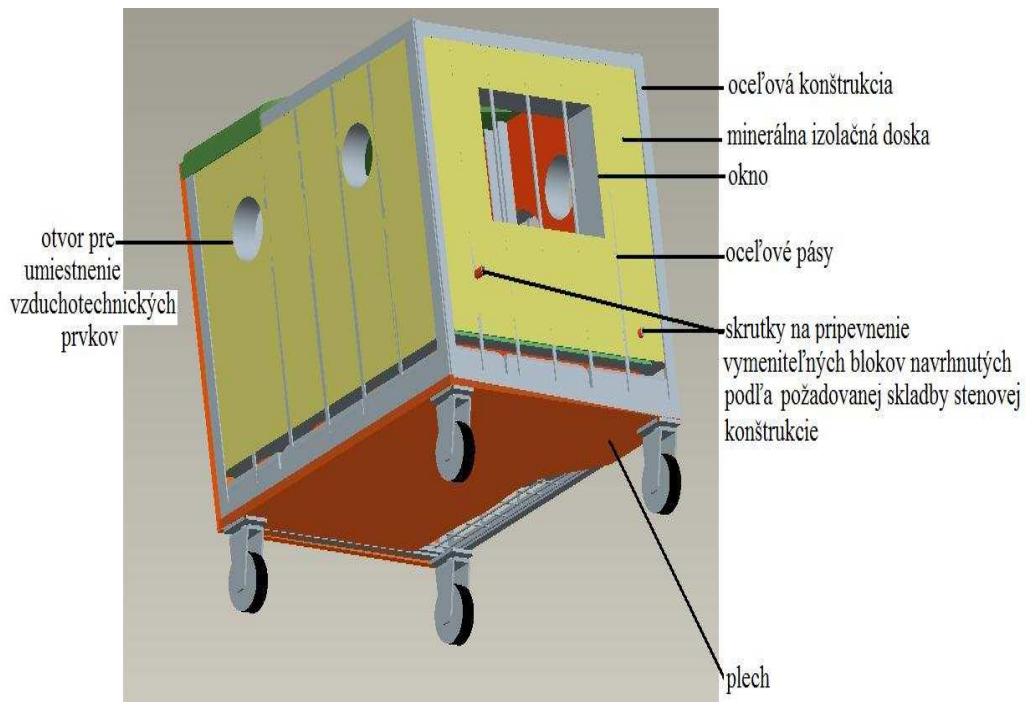
Na zhotovenie experimentálneho modelu miestnosti pre štúdium tepelno-vlhkostných dejov v závislosti na akumulčných schopnostiach danej konštrukcie a rôzneho umiestnenia vzduchotechnických a vykurovacích prvkov a zariadení v uzavretom priestore bolo potrebné zabezpečiť materiál pre zhotovenie modelu, priestory pre jeho umiestnenie a bezproblémové využívanie a navrhnuť plán realizačných a experimentálnych prác na modeli.

Návrh a zhotovenie experimentálneho modelu miestnosti pozostával z nasledujúcich krokov:

1. návrh základnej konštrukcie experimentálneho modelu miestnosti pre štúdium prúdenia vzduchu a tepelno-vlhkostných dejov (rozmery modelu: 1 m x 1 m x 0,75 m),
2. návrh jednotlivých vrstiev konštrukcie experimentálneho modelu pre výskum termofyzikálnych vlastností materiálov modelu,
3. návrh experimentálneho modelu v programe Pro/Engineer (Obr. 1, 2),
4. realizácia experimentálneho modelu:
 - plánovanie realizačných prác pre vytvorenie experimentálneho modelu zahŕňalo:
 - zabezpečenie priestoru pre umiestnenie a bezproblémové využívanie modelu (mobilný experimentálny model – Obr. 3),
 - zabezpečenie konštrukčných materiálov pre zhotovenie experimentálneho modelu,
 - vyhotovenie základnej oceľovej konštrukcie,
 - zhotovenie jednotlivých vymeniteľných blokov (stien) experimentálneho modelu,
 - návrh umiestnenia vykurovacích a vzduchotechnických prvkov a zariadení v experimentálnom modeli,
 - návrh rôznych modelových riešení pre realizáciu meraní teploty, relatívnej vlhkosti, prúdenia vzduchu, povrchových teplôt a prenosu tepla vedením, prúdením a sálaním.



Obrázok 1 Návrh jednotlivých vrstiev konštrukcie experimentálneho modelu pre výskum termo-fyzikálnych vlastností materiálov modelu v programe Pro/Engineer



Obrázok 2 Návrh konštrukcie experimentálneho modelu v programe Pro/Engineer



Obrázok 3 Základná konštrukcia experimentálneho modelu miestnosti

Experimentálny model umožňuje rôzne typy meraní obsahu tuhých a plyných znečisťujúcich látok, umožňuje testovať rôzne typy filtrov, po doplnení rôznych typov nátrubkov možno merať čistotu vzduchu, napr. vnútorný priestor modelu je možné vždy upraviť podľa požiadaviek merania.

Základná zostava modelu bola zrealizovaná, okrem zhotovenia jednotlivých vymeniteľných blokov (stien) experimentálneho modelu, na ktorých realizačné práce ešte pokračujú.

4. ZÁVER

Experimentálny model miestnosti bude využívaný pre výučbu a výskum v oblasti simulácie tepelno-vlhkostnej mikroklimy za podmienok, aké sú v reálnych budovách. Overované budú hygienické požiadavky stanovené pre zabezpečenie optimálnych mikroklimatických podmienok pre vnútorné prostredie budov, posúdi sa vhodnosť umiestnenia vykurovacích telies a vzduchotechnických prvkov v experimentálnom modeli, overia sa možnosti použitia klimatizácie pomocou pasívnych chladiacich konvektorov a realizovať sa budú aj merania prenosu tepla cez steny zhotovené z rôznych druhov materiálov.

LITERATÚRA

ČERNECKÝ, J., NEUPAUEROVÁ, A.: 2010. *Technika ochrany ovzdušia*. Zvolen: Vydavateľstvo TU vo Zvolene, vydanie I., 2010, 200 s., ISBN 978-80-228-2098-1.

RUŽINSKÁ, E.: 2009. Hodnotenie emisií vybraných prchavých organických zlúčenín (VOCs) z drevárskych výrobkov. In: *medzinárodný seminár "Nové trendy v technike ochrany ovzdušia"*. Zvolen, CD, 2009, s. 75 - 81. ISBN 978-80-228-2003-5.

NEUPAUEROVÁ, A.: 2008. Vplyv fyzikálnych faktorov vnútorného vzduchu na koncentráciu formaldehydu v budovách. *Acta facultatis technicae*, 2008, roč. 12, č.1, s. 127–134. ISSN 1336-4472.

STERNOVÁ, Z. a kol.: *Atlas tepelných mostov*. Bratislava: Jaga, 2006, 286 s., ISBN 80-8076-034-9.



GEBAUER, G., RUBINOVÁ, O., HORKÁ, H.: 2005. *Vzduchotechnika*. Brno: ERA, 2005, 262 s., ISBN 80-7366-027-X.

*Príspevok je riešený v rámci grantového projektu KEGA MŠ SR č. 3/6431/08
„Stanovenie charakteristík kvantifikácie emisií a indikátorov kvality ovzdušia v podmienkach
európskej legislatívy“.*

Lektoroval: doc. Ing. Jozef Černecký, CSc.

Kontaktná adresa:

Ing. Andrea Neupauerová, PhD.

Katedra environmentálnej techniky, Fakulta environmentálnej a výrobnjej techniky, Technická univerzita vo Zvolene, Študentská 26, 960 53 Zvolen, e-mail: neupauerova@vsld.tuzvo.sk



KONTINUÁLNÍ MĚŘENÍ EMISÍ METODOU IN-SITU

CONTINUOUS EMISSIONS MONITORING USING INSITU METHOD

Michal REJZEK

ABSTRACT: The paper describes the in-situ method, which is used for the measurement of gas and dust emissions. For continuous emission measurements are used basically two methods. Widespread extractive and In-situ. The paper compares these two methods and shows the advantages of each of them. Significant part of In-situ emission measurement is also measurement of dust and possibly even the flow measurement.

Key words: In-situ, Emission, CEMS, probe

ABSTRAKT: Text Příspěvek pojednává o méně známé metodě In-situ, která se používá pro měření plyných i tuhých emisí. Při kontinuálním měření emisi jsou používány v podstatě dvě metody. Rozšířenější extraktivní a In-situ. Článek obě metody porovnává a ukazuje výhody každé z nich. Do oblasti měření emisí patří i měření Tuhých znečišťujících látek a případně i průtoku.

Klíčové slová: In-situ, extrakce, emise, sonda

1. ÚVOD

Současné požadavky na zajištění ekologického provozu spalovacích zdrojů vyžadují přesné měření emitovaných škodlivin. Tyto požadavky platí pro převážnou většinu emisních zdrojů. U menších zdrojů postačuje provádět měření pouze jednorázovým měřením akreditovanou měřicí skupinou a to většinou jednou za rok. U velkých zdrojů je vyžadována instalace systému pro kontinuální měření emisí, které zpracovává tzv. emisní počítač a poskytuje reporty inspekci životního prostředí.

Požadavky měřených veličin i emisních limitů jsou dány zákonem a místním předpisem inspekce životního prostředí. U standardních spalovacích zdrojů (teplárny, elektrárny) je většinou požadováno měření CO, NO_x, SO₂, TZL (tuhé znečišťující látky) a O₂. Pro zdroje spalující a spoluspalující odpad je dále požadováno měření HCl, HF, VOC (suma organických uhlovodíků), případně NH₃ a Hg. U ostatních emisních zdrojů, jako např. Chemické závody či rafinerie, je požadováno měření ještě dalších komponent.

Pro kontinuální měření emisí se v principu používají dvě základní metody. Metoda extraktivní a metoda in-situ.

Tyto dvě metody spolu na trhu kontinuálního měření dost často soupeří, ale v některých případech se vzájemně doplňují. Nezbyvá, než je porovnat a ukázat, kde jsou výhody, případně úskalí každé z nich.

2. EXTRAKTIVNÍ METODA

Tuto metodu můžeme principiálně rozdělit ještě na další dvě podmetody měření a to měření v horkých plynech (Hot Wet) a měření v upravených plynech (Cold Dry).

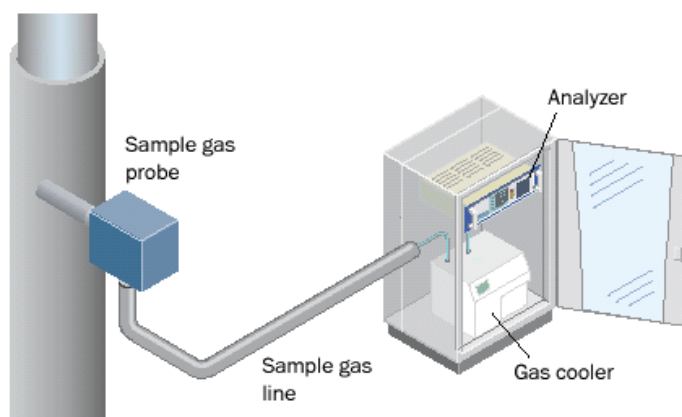
Extraktivní metoda spočívá v tom, že vzorek není měřen a vyhodnocen v místě měření, ale je dopraven do analyzátoru pomocí odběrového vedení. Toto vedení je většinou izolovaná odběrová hadice, která je vyhřívána na 150 – 200°C, tedy nad rosný bod měřeného plynu, aby nedocházelo k jeho kondenzaci ve vedení.



K odběru je použita odběrová sonda s filtrem často rovněž vyhřívaná a v některých případech i s profukem.

Vzorek plynu je pak v případě Cold – Dry metody zchlazen v chladničke k odloučení vlhkosti. V případě Hot - Wet metody je přiveden přímo do vyhřívaného analyzátoru.

V případě Cold – Dry metody je potřeba při přepočtu na normálové hodnoty počítat s tím, že měření probíhá v suchém plynu. Tato metoda rovněž neumožňuje měření plynů rozpustných ve vodě, jako je například HCl, HF, NH₃ a částečně i NO₂, protože by docházelo k jejich odloučení s kondenzátem v chladničke.



Obrázek 1 Extraktivní metoda analýzy plynu

Výhody extraktivní Metody:

- nízké pořizovací náklady při více měřených komponentech
- snadný přístup k analyzátorům
- snadná a cenově výhodná rozšiřitelnost

Nevýhody extraktivní metody

- spotřeba kalibračních plynů
- náklady na vyhřívání vedení
- složitý systém dopravy a úpravy vzorku náchylný na poruchy

3. IN-SITU METODA

Jako alternativa extraktivních systémů byla v 70. letech 20. století vyvinuta metoda In-situ, která měla odstranit obvyklé potíže extraktivních systémů. Historie ale nedala jednoznačnou odpověď na otázku, která z metod je výhodnější z pohledu celkových nákladů na pořízení i provozních nákladů.

Metoda In-situ se používá na měření základních emisních složek jako je CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, NH₃. Pro plyny CO a CO₂ se většinou používá spektroskop pracující v rozsahu infračerveného záření. Pro plyny NO, NO₂, SO₂ a NH₃ se používají ultrafialové spektroskopy. Pro měření „složitých plynů“ jako je například HCl, HF a NH₃ je nespolehlivější měření pomocí laserového spektroskopu, který pracuje na principu TLDS(Tunable Laser Diode Spectroscopie).



Z pohľadu umiestnení môžeme spôsoby méréni ďale dĕliť na méréni bodové, jako je napríklad méréni kyslíku sondou s článkom kysličníku zirkonia a méréni na celém průměru nebo části kouřovodu. Další metoda měří na delší optické cestě, ať už napříč celému kouřovodu nebo jen jeho části. Toto měření používá opět různá uspořádání optické cesty.

Výhody metody In-situ

- rychlá odezva měření bez dopravního zpoždění
- bezdotykové měření, vhodné např. pro měření v agresivních a korozivních plynech
- není potřeba úprava vzorku ani kalibrační plyny

Nevýhody metody In-situ:

- vyšší pořizovací náklady

V případě In-situ metody je potřeba při přepočtu na normálové hodnoty počítat s tím, že měření probíhá ve vlhkých plynech.

Při měření metodou In-situ v provozních podmínkách je nezbytné kontinuálně měřit rovněž tlak a teplotu, pro přepočet na normálové hodnoty.



Obrázek 2 Typická instalace měření In-situ

3.1. Uspořádání optické cesty

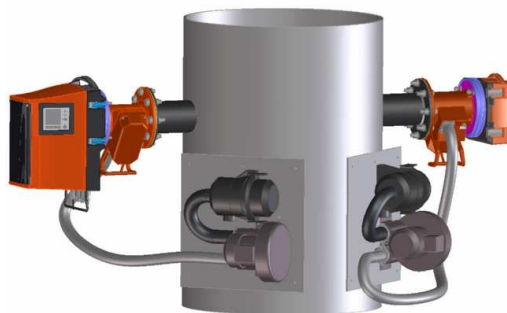
Cross- duct měření (obr. 4) měří napříč celého kouřovodu tak, že na jedné straně je umístěn vysílač, na druhém pak i přijímač. Často používaná je rovněž varianta, kdy na protilehlé stěně kouřovodu je umístěn reflektor a přijímač i vysílač je umístěn v jedné jednotce na jedné straně. Toto měření umožňuje získání reprezentativních hodnot i v případě, že v kouřovodu není ideální homogenní laminární proudění.



Měření pomocí měřicí sondy (Lanze) (obr.3) probíhá obdobně, pouze reflektor není umístěn na stěně kouřovodu, ale v těle sondy, která je instalována do kouřovodu pouze z jedné strany. Tím se zkracuje aktivní měřicí vzdálenost, což snižuje citlivost přístroje. Toho se dá naopak využít při měření ve vysokých koncentracích plynu i prachu. Aktivní měřicí vzdálenost se pohybuje většinou od 0,5 do 1m.



Obrázek 3 Měřicí sonda

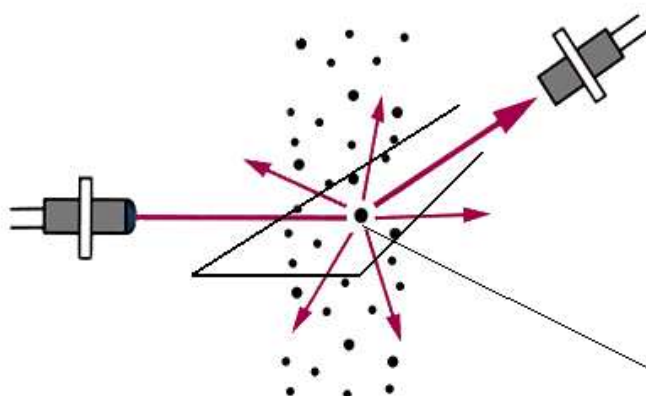


Obrázek 4 Cross – duct

3.2. Měření tuhých znečišťujících látek (dále TZL) metodou In-situ

Samostatnou kapitolou měření emisí In-situ je měření TZL. Pro měření TZL se prakticky využívá hlavně In-situ metoda, protože doprava tuhých látek odběrovým vedením je poněkud problematická. Extraktivní metoda se používá pouze u spalin, které jsou teplotně pod rosným bodem a tedy se vodní kapky chovají jako pevné částice. V tomto případě se vzorek plynu i s tuhými látkami ohřeje na teplotu nad rosným bodem a změní se pouze tuhé částice.

Pro kontinuální měření TZL se používá buď metoda transmise, která v podstatě sleduje útlum na optické cestě nebo modernější metoda vyhodnocení intenzity odraženého světla (Obr. 5), která umožňuje měření i ve velmi nízkých koncentracích kolem jednotek mg.



Obrázek 5 Metoda odraženého světla



3.3. Řešení ofuku optické cesty

Všechny optické metody jsou náchylné na znečištění optické cesty a tím i zvýšení útlumu signálu. Přístroje renomovaných výrobců mají algoritmy, které eliminují toto znečištění elektronicky. Obecně je ale nutné optickou cestu profukovat nejen kvůli zamezení znečištění, tak k chlazení elektroniky i optické části. K ofuku se používá ofukových agregátů nebo tlakového vzduchu, který ovšem musí být dostatečně vyčištěný a zbavený vlhkosti. V některých případech se používá i ofuková jednotka vestavená do jednotky elektroniky přístroje.

Pro správnou funkci In-situ přístrojů je nutný neustálý chod ofukového agregátu. Správná funkce je sledována tlakovým senzorem a v případě signalizace poruchy je nutné přístroj vyjmout z příruby.

4. SHRUTÍ

Závěrem se opět nedostáváme k jednoznačné odpovědi, která metoda je vhodnější. Ani historie nám nedala jasnou odpověď na otázku, která z metod je výhodnější z pohledu celkových nákladů na pořízení i provozních nákladů. I nadále se používají obě metody.

Obecně tedy platí, že metoda In-situ má sice vyšší pořizovací náklady, ale nižší provozní náklady a je vhodnější především u měření jednotlivých komponent než třeba komplexního měření emisí. In-Situ metoda se rovněž uplatní u procesního měření kde se v jednom místě měří pouze jeden nebo dva komponenty. Na trhu lze přesto nalézt obě metody v nejrůznějších variantách, umístěních a kombinacích. Každá z metod má mnoho zastánců i odpůrců. S lehkou nadsázkou můžeme říci, že je to jako odvěký spor zastánců dieselových a benzinových motorů.

Lektoroval: Ing. Zuzana Brodnianská

Kontaktná adresa:

Ing. Michal Rejzek, SICK spol. s r.o., Ukrajinská 2a, 101 00 Praha 10, Česká republika



NÁVRH MODELOVÉHO RIEŠENIA REDUKCIE EMISÍ NMVOC - RIZIKOVÝCH LÁTKOV VZNIKAJÚCICH V PROCESCH POVRCHOVÝCH ÚPRAV MATERIÁLOV

THE PROPOSAL FOR A MODEL SOLUTION TO REDUCE EMISSIONS OF NMVOC - HAZARDOUS SUBSTANCES GENERATED IN THE SURFACE FINISHING MATERIALS

Eva RUŽINSKÁ

ABSTRACT: The article aims to fill knowledge gaps on the issue of reduction of hazardous chemicals that the emission are quantified NMVOC generated by the processes of surface treatment materials. Attention is devoted to the proposal environmentally suitable method to reduce NMVOC from processes finishes of materials.

Key words: emission, volatile organic compounds - NMVOC, air pollution

ABSTRAKT: Cieľom príspevku je doplniť poznatky o problematike redukcie nebezpečných chemických látok (NMVOC) tým, že sa kvantifikujú emisie vznikajúce pri procesoch povrchových úprav materiálov. Pozornosť je venovaná aj problematike návrhu technického spôsobu redukcie týchto rizikových látok v procesoch povrchových úprav.

Kľúčové slová: emisie, prchavé organické zlúčeniny - NMVOC, znečistenie ovzdušia

1 ÚVOD

Implementácia aktuálnych legislatívnych nariadení o obmedzovaní emisií prchavých organických zlúčenín – VOC) má za cieľ kontrolovať a redukovať negatívny dopad týchto nebezpečných chemických látok, produkovaných z rôznych sektorov priemyslu a z činností generujúcich ich vznik koordinovane tak, aby sa zabezpečilo zlepšenie zdravia a bezpečnosti zamestnancov a širokej verejnosti v EÚ a zároveň sa ochránilo životné prostredie zamedzením kontaminácie ovzdušia, vody a pôdy (Ružinská, 2009b, 2010).

Prchavé organické zlúčeniny patria medzi významnú skupinu znečisťujúcich rizikových chemických látok, ktoré negatívne ovplyvňujú čistotu a kvalitu ovzdušia (Ružinská, 2009a; Ďurišová 2007; Vejvoda, 2003). Nemetánové prchavé organické zlúčeniny (NMVOC) prispievajú k tvorbe fotochemického smogu ako prekurzory ozónu. Ich degradácia predstavuje viacstupňový fotochemický proces, ktorého sa zúčastňujú aj ďalšie zlúčeniny prítomné v atmosfére, predovšetkým oxidy dusíka (NO_x). V dôsledku deštrukcie ozónovej vrstvy dochádza k zvýšenej UV radiácii a zintenzívneniu fotochemických reakcií, a tým k nárastu ozónu v atmosfére (VOC - protokol k Dohovoru).

Z pohľadu kvantifikácie emisií sektormi, ktoré sa podieľajú sa tvorbe prchavých organických zlúčenín, najväčšími producentmi sú povrchové úpravy materiálov a procesy odmasťovania povrchov materiálov pomocou organických rozpúšťadiel, ďalej nasledujú doprava a energetika, priemyselné technológie v hutníctve, polygrafickom, chemickom, petrochemickom, farmaceutickom priemysle, výroba plastov, kaučukov, obuvi, úprava rastlinných olejov, laminácia rôznych materiálov, spaľovanie odpadov, praženie kávy a ďalšie činnosti (Ružinská, 2006; Richter, 2003; Eleničová, 2005). V dôsledku prítomnosti mnohých stavebných materiálov, ale najmä aglomerovaných drevných materiálov (DTD) ako



komponenty nábytku, ďalej aj textílií (dekoračné, poťahové, výplňové, resp. ako súčasť čalúnenného nábytku) sú exponované aj interiéry budov (Ďurišová, 2007; Ružinská, 2006), čím sa výrazne zhoršuje kvalita pracovného prostredia z aspektu požadovaných hygienických limitov. Rovnakou mierou sú zaťažované aj pobytové priestory bytových jednotiek, v ktorých dochádza k zvýšeniu emisií VOC, najmä aledhydmi (formaldehyd), ďalej látkami BTX (benzén, toluén, xylény) a ďalšími chemickými látkami (butylacetát, etylacetát, styren, butylalkohol, metoxypropylacetát, metylacetát, cyklohexán, technický benzín, metylénchlorid), ktoré sa viažu na oblasť povrchových úprav rôznych materiálov (drevo, kovy, plasty, textílie, papier). NMVOC sú súčasťou rozpúšťadiel, riedidiel, tvrdív a aditív, ktoré sú používané pri príprave mnohých stavebných a kompozitných materiálov, čistiacich a kozmetických výrobkov (Ružinská, 2006; Ďurišová, 2007).

Detekcia prítomnosti a následné monitorovanie obsahu prchavých organických zlúčenín, kategorizovaných ako rizikové látky (Ružinská, 2010) je jedným z opatrení na sledovanie kvality životného aj pracovného prostredia, využívajúc diskontinuálne, ale najmä kontinuálne meranie emisií týchto látok z činností, generujúcich ich vznik. Z monitorovania merania emisií týchto polutantov možno získať relevantné podklady pre vypracovanie návrhov technických riešení ich redukcie (Ružinská, 2006; Vejvoda, 2003; Richter 2003; Radvanská, 2008).

Príspevok sa zaoberá problematikou kvantifikácie emisií zo sektora priemyselných technológií najviac produkujúcich NMVOC – povrchové úpravy materiálov. Pozornosť je venovaná aj problematike návrhu technického spôsobu redukcie týchto rizikových látok v procesoch povrchových úprav materiálov.

2 ZDROJE A BILANCOVANIE EMISIÍ NMVOC

Medzi najvýznamnejších producentov emisií prchavých organických zlúčenín patria rôzne odvetvia priemyslu (Neupauerová, 2009), ale najväčší podiel na vzniku emisií NMVOC patrí činnostiam, kde sa vyrábajú a používajú rozpúšťadlá, náterové látky, lepidlá, odmasťovacie prostriedky na úpravu povrchov materiálov a výrobky s obsahom rozpúšťadiel. Príspevok týchto sektorov je uvedený v Tab. 1 (ELENIČOVÁ, 2005).

Tab. 1 Príspevok sektorov v (%) k celkovým emisiám NM VOC

NFR ^a	Subsektor	[%]*
3A	Nátery a lepidlá	20,3
3C	Výrobky s obsahom rozpúšťadiel	8,8
3B	Chemické čistenie a odmasťovanie	8,7

* priemerná hodnota za roky 1990-2004, ^aNFR (New Format for Reporting)

Vzhľadom na to, že metán je vyhodnocovaný samostatne ako skleníkový plyn, ostatné emisie VOC sú označované a kategorizované ako nemetánové prchavé organické zlúčeniny - NMVOC a stanovujú sa v súlade s požiadavkami medzinárodnej metodiky Joint EMEP/CORINAIR "Atmospheric Emission Inventory Guidebook". Emisie NMVOC sa bilancujú na základe emisných faktorov podľa NFR (New Format for Reporting) podľa požiadaviek na reportovanie UNECE - Guidelines for Estimating and Reporting Emission Data. Z revízie a následnej inventarizácie emisií týchto nebezpečných chemických látok



vyplývalo, že majú vo všeobecnosti klesajúcu tendenciu, avšak nie vo všetkých sektoroch (Eleničová, 2005; Bachratý, 2004; Garaj, 2005).

Tab. 2 Celkové antropogénne emisie NM VOC (t) v SR po revízií v roku 2004

NFR	Subsektor	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
3A	Používanie náterov a lepidiel	32811,0	20687,0	13214,0	14025,0	15110,0	16369,0	18457,0
3B	Chem. čistenie a odmasťovanie	6650,0	11838,0	7872,5	8020,5	7167,4	6764,8	6764,8
3C	Výrobky s obsahom rozpúšťad.	8278,0	8278,0	8278,0	8278,0	8278,0	8278,0	8278,0

Z Tab. 2 je zrejmé, že práve v subsektore 3A bol zaznamenaný pokles bilancovaných emisií v období r. 1990 a 2000, ale následne v období od r. 2001-2004 bol indikovaný ich nárast a tento nárast bol potvrdený aj hodnotením v r. 2007 po skončení prvej etapy realizácie legislatívnych opatrení o znižovaní VOC (Správa MŽP SR; Eleničová, 2004; Štofánová, 2010). V Tab. 3 sú uvedené spôsoby stanovenia emisných faktorov pre výpočet NMVOC v subsektoroch 3A – 3C.

Tab. 3 Stanovenie emisných faktorov pre výpočet NMVOC

3A	Emisie sú stanovené priamo na základe znalosti obsahu NM VOC v náterových látkach
3B	Emisie sú stanovené priamo na základe predpokladu, že spotreba rozpúšťadiel zodpovedá emisiám NM VOC
3C	Stanovený odhad emisií NM VOC

Emisný faktor subsektora 3A je bilancovaný na základe zisťovania množstva spotrebovaných náterových látok (1), ktoré poskytujú výrobcovia náterových látok na základe obsahu sušiny náterových látok (Garaj, 2005). Tieto údaje sú zaťažené veľkou chybou, nakoľko metodika výpočtu predpokladá, že celková ročná spotreba je totožná s emisiami NMVOC (Garaj, 2005). Vyhodnocované údaje sú získavané od veľkého počtu spotrebiteľov, ktorí využívajú rôzne náterové systémy a prostriedky na povrchovú úpravu, čo by sa malo zohľadniť aj v metodike výpočtov pri bilanciách emisií NMVOC. Výpočet bilancií emisií nie je presný, ak sa v priemyselných lakovniach emisie VOC odlučujú a zneškodňujú, preto by emisie z tohto sektora mohli byť nižšie, čo nie je zohľadnené v metodike výpočtu týchto emisií (1):

$$E = \frac{G_m \cdot (100 - C_d - C_w)}{100} + G_r \quad (1)$$

G_m - množstvo použitej náterovej látky (kg, resp. t), C_d - obsah sušiny v dodanej náterovej látke (% hm), C_w - obsah vody v náterovej látke (% hm), G_r - množstvo prídavného riedidla (kg, resp. t).

V prípade, že je v prevádzkach povrchových úprav (lakovniach) zabudované zariadenie na zachytávanie alebo zneškodňovanie VOC, je potrebné vypočítané množstvo korigovať podľa prevádzkovej účinnosti zneškodňovacieho zariadenia, ktoré sa vzájomne líšia v účinnosti odlučovania (Vejvoda, 2003; Garaj, 2005; Eleničová, 2005).



Po revízií emisií NMVOC vykonanej SHMÚ v r. 2005 a opakovaným vyhodnotením v r. 2007 (Správa MŽP SR) bolo potvrdené, že v subsektore 3A (používanie náterov) sa naďalej zvyšuje obsah emisií týchto rizikových látok. Z uvedeného je zjavné, že ani legislatívne opatrenia týkajúce sa obmedzenia emisií VOC (Smernica 2004/42/ES) v praxi reálne neznížili produkciu týchto rizikových látok. Ani končiaca sa druhá etapa (k 31.12.2010) plnenia Nariadenia o obmedzovaní emisií prchavých organických zlúčenín zatiaľ neindikuje splnenie očakávaných zámerov v takom rozsahu, ako sa predpokladalo, čím nastáva situácia aktuálne nájsť všetky dostupné spôsoby ako redukovať množstvo emisií NMVOC práve v oblasti povrchových úprav materiálov, ktoré ich generujú najviac (Správa MŽP SR).

3 ENVIRONMENTÁLNE SPÔSOBY REDUKCIE EMISIÍ NMVOC V PREVÁDZKACH POVRCHOVÝCH ÚPRAV MATERIÁLOV

Pri riešení problematiky redukcie NMVOC je potrebné analyzovať všetky aspekty, ktoré by mohli znížiť produkciu týchto nebezpečných chemických látok. Návrh environmentálne vhodných spôsobov zníženia emisií NMVOC predstavuje komplexné riešenie týchto aspektov:

- a) prehodnotiť spojivovú bázu používaných náterových látok (eliminovať rozpúšťadlové spojivá a nahradiť ich napr. vodou riediteľnými náterovými látkami alebo tzv. HS),
- b) zvoliť environmentálne vhodné technologické postupy pri nanášaní náterových látok (nahradiť pneumatické a vzduchové striekanie najmä clonovaním, polievaním s následným vytvrdzovaním pomocou UV, IČ),
- c) inštalácia technických zariadení na odľučovanie emisií NMVOC z procesov povrchových úprav materiálov (najmä na báze dreva – DTD, MDF, OSB),
- d) legislatívne upraviť povinnosť aj u malých prevádzkovateľov lakovní inštalovať odľučovacie zariadenia a bilancovať emisie VOC a pripraviť redukčný plán tak, ako je to u stredných a veľkých producentov NMVOC,
- e) v existujúcich prevádzkach stredných a veľkých prevádzkovateľov povrchových úprav využívať ekotechnické zariadenia s najvyššou účinnosťou záchytu NMVOC v zmysle BAT techník.

Z uvedeného možno konštatovať, že problematike redukcie NMVOC z procesov povrchových úprav podľa kategorizácie zdrojov znečistenia - veľkí znečisťovatelia (vykonávajúci činnosti: 2.2.8 Povrchové úpravy kovov) a strední znečisťovatelia (6.2.4: Lakovne s projektovanou spotrebou náterových látok od 1 t do 10 t/rok) venujú náležitú pozornosť inštalácii účinných ekotechnických zariadení na odľučovanie emisií NMVOC v súlade s vypracovanými redukčnými plánmi, ktoré sa každoročne vyhodnocujú v súvislosti s výpočtom VOC z bilancie TOC (Zákon č. 137/2010 Z.z.).

3.1 Návrh riešenia redukcie NMVOC v malých prevádzkach povrchových úprav drevných materiálov

Problematickým je bilancovať a účinne redukovať emisie NMVOC u malých prevádzkovateľov lakovní, ktorí nemajú legislatívnu povinnosť monitorovať a bilancovať emisie týchto látok a riešiť problematiku redukcie prchavých organických zlúčenín realizáciou účinných opatrení v takom rozsahu ako veľkí, resp. strední znečisťovatelia ovzdušia. Najmä u malých prevádzkovateľov povrchových úprav drevných materiálov je



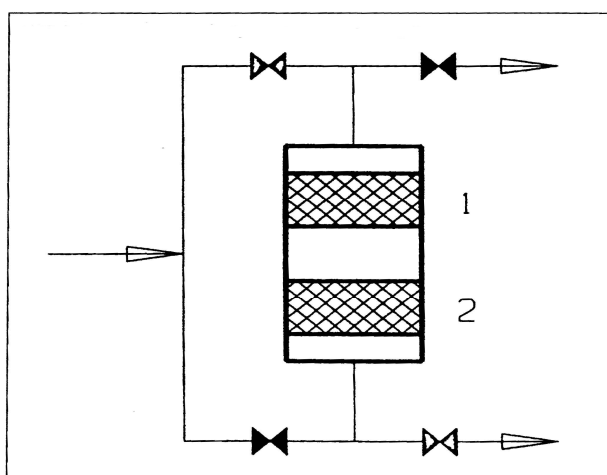
problematické bilancovať skutočnú spotrebu náterových látok. Problém je o to závažnejší, že väčšina takýchto prevádzok nemá inštalované žiadne ekotechnické zariadenia na záchyt NMVOC. Podiel malých prevádzkovateľov drevárskych výrobných podnikov s následnou povrchovou úpravou je v porovnaní s veľkými takmer 60 % (Štofánová, 2010; Garaj, 2005).

Z uvedeného je zrejmá aktuálnosť riešenia problematiky účinnej redukcie nebezpečných chemických látok – emisií NMVOC v malých drevárskych prevádzkach, ktoré využívajú na finalizáciu produktov práve technológie povrchových úprav. Vypracovaný návrh riešenia redukcie NMVOC pre malé prevádzky povrchových úprav drevených materiálov obsahuje nasledovné varianty, ktoré sa navzájom líšia prístupom k záchytu NMVOC:

- Variant A: Lakovňa s inštaláciou adsorpčného zariadenia bez regenerácie adsorbenta.
- Variant B: Lakovňa s inštaláciou adsorpčného zariadenia s regeneráciou adsorbenta.
- Variant C: Lakovňa s inštaláciou adsorpčného zariadenia s využitím biofiltrácie.

3.1.1 Prevádzka povrchovej úpravy drevených materiálov bez regenerácie sorbenta – variant A

Pri návrhu ekotechnických spôsobov záchytu NMVOC v prevádzkach povrchových úprav drevených materiálov je výhodnejšie využiť adsorpciu bez regenerácie sorbenta, kedy sa vyčerpaný sorbent likviduje, napr. spálením, nakoľko je klasifikovaný ako nebezpečný odpad. Jedná sa najmä o tie prípady, kedy sorbovaná zložka má toxické vlastnosti, alebo je prítomná len v nízkych koncentráciách, takže sorbent vydrží pracovať dlhý čas bez potreby regenerácie (Vejevoda, 2003). Z rizikových látok skupiny NMVOC najmä aldehydické zlúčeniny možno účinne zachytávať týmto spôsobom. Zjednodušená schéma adsorpčného zariadenia bez regenerácie sorbenta (napr. na báze aktívneho uhlia) pre záchyt NMVOC v malých prevádzkach povrchových úprav drevených materiálov je uvedená na Obr. 1.



Obr. 1 Schéma adsorpčného zariadenia bez regenerácie sorbenta pre záchyt NMVOC v malej prevádzke povrchovej úpravy drevených materiálov
1 – hlavná vrstva adsorbenta, 2 – dočist'ovacia vrstva adsorbenta

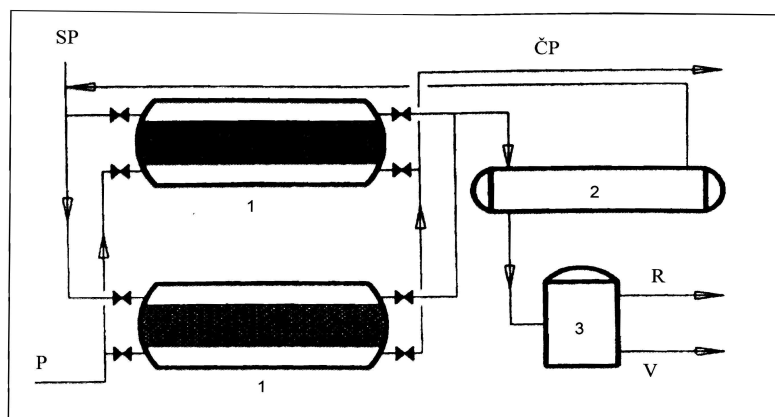
Princíp činnosti tohto adsorpčného zariadenia je nasledovný: prúd plynu, ktorý je jednotlivými klapkami vedený tak, že na hlavnej vrstve adsorbenta - 1 nastáva hlavné čistenie



a v stupni - 2 dochádza k dočisťovaniu. Pri prieniku sorbovanej zložky za druhý stupeň sa vrstva - 1 vymení za čerstvú a prúdenie sa obráti. Účinnosť odlúčenia NMVOC predstavuje 80 – 92 % v závislosti od typu adsorbenta, či sa jedná o aktívne uhlie (PAC, GAC, aktívne uhlie s nanočasticami striebra), silikagél, prírodné alebo syntetické zeolity (Štofánová, 2010; Richter, 2003). Tento navrhnutý variant predstavuje výrazne nižšie investičné a prevádzkové náklady než adsorpčné zariadenia vyžadujúce regeneráciu sorbenta (variant B).

3.1.2 Prevádzka povrchovej úpravy drevných materiálov s regenerácie sorbenta – variant B

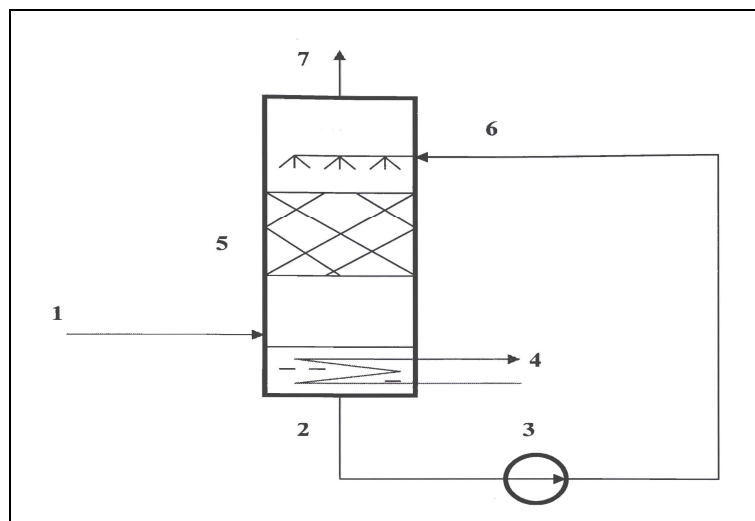
Regenerácia sorbenta predstavuje využitie princípov BAT techník pre dosiahnutie vysokej účinnosti odlúčenia NMVOC (cca 99 %). Vzhľadom na pomerne vysoké investičné náklady spojené s inštaláciou zariadenia tohto ekotechnického zariadenia sa využívajú uvedené zariadenia prevažne u stredných a veľkých prevádzkovateľov povrchových úprav materiálov. Zjednodušená schéma adsorpčného zariadenia pre lakovne na čistenie odplynov obsahujúcich emisie NMVOC je uvedená na Obr. 2, ktorá predstavuje využitie princípov adsorpčných techník cyklického charakteru celého procesu – neustále sa opakujúcich cyklov adsorpcie a desorpcie pri využití minimálne dvoch adsorbérov, z ktorých jeden pracuje a druhý sa regeneruje a suší (Vejevoda, 2003).



Obr. 2 Adsorpčné zariadenie pre čistenie odplynov obsahujúcich NMVOC z lakovní
1 – adsorbér, 2 – kondenzátor, 3 – deliaca nádrž, SP – surový plyn, P – para, ČP – čistý plyn,
R – rozpúšťadlo, V - voda

3.1.3 Prevádzka povrchovej úpravy drevných materiálov s využitím biofiltračných metód – variant C

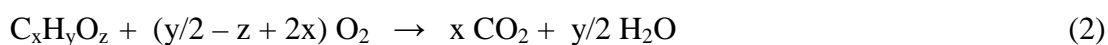
Na záchyt emisií NMVOC v nízkych koncentráciách ($1,0 - 1,5 \text{ g.N.m}^{-3}$) z technologických procesov povrchových úprav materiálov (lakovne, odmasťovanie a čistenie povrchov kovov) sa v súčasnosti preferuje využitie biotechnologických spôsobov - biofiltrácia, biopráčky (Richter, 2003).



Obr. 4 Biofiltračné zariadenie na záchyt NMVOC

1- vstup plynu, 2 - cirkulačné potrubie, 3 – cirkulačné čerpadlo, 4 – temperačný výmenník, 5 – plastová prepážka, 6 – prívod cirkulačnej vody k rozstrekováčom, 7 – výstup čisteného plynu

Za optimálnych prevádzkových (20 – 45 °C) podmienok sa účinnosť odlučovacích procesov udáva v rozmedzí 90 - 94 % , pri vyšších teplotách sa tieto procesy zastavujú v dôsledku úhynu prítomných mikroorganizmov (účelovo vypestované mikroorganizmy). Mikroorganizmy sú obsiahnuté v cirkulujúcej skrúpanej vode (biopráčky), prípadne sú uchytené na plastovej prepážke bioreaktora (biofiltre), resp. môžu byť výplňou iného typu (drevené štiepky, kôra). Znečisťujúca zložka musí byť najprv absorbovaná kvapalnou fázou a tým je prístupná mikroorganizmom (Radvanská, 2008). Princíp funkcie je veľmi podobný s bioreaktormi pre čistenie odpadových vôd (2):



Počas biofiltrácie znečistené ovzdušie prúdi pomaly cez biologický filter a NMVOC sa absorbujú do filtračného média. Kontaminovaný plyn je rozptýlený v biofiltre a NMVOC sa absorbujú do filtračného média, čím sa uplatní činnosť mikroorganizmov rozkladať emisie rizikových látok z procesov povrchových úprav na CO₂, H₂O a vedľajšie metabolické produkty. Biofitre predstavujú perspektívnu environmentálne vhodnú technológiu pre redukcii emisií prchavých organických látok, pričom nákladovo-efektívne riešenie, najmä pre účinnú redukcii takých rizikových látok ako formaldehyd, metanol a látky typu BTX. (Richter, 2003).



3.1.4 Vyhodnotenie bilancie emisií NMVOC v jednotlivých modelových variantoch prevádzok povrchových úprav drevných materiálov

Pre riešenie problematiky účinnej redukcie emisií NMVOC pre malých prevádzkovateľov povrchovej úpravy drevných materiálov boli nahrnuté tri rôzne spôsoby redukcie týchto rizikových látok, ktoré sa odlišovali spôsobom záchytu NMVOC, ďalej účinnosťou odlúčenia týchto rizikových látok, nakoniec aj investičnými nákladmi potrebnými na realizáciu navrhnutých ekotechnických zariadení.

Základom modelových bilančných výpočtov pre všetky tri navrhnuté varianty bolo stanovenie priemerného obsahu NMVOC z výpočtu množstva spotrebovaných náterových látok, vzťahnutých na obsah sušiny (podľa rovnice 1). Pre zjednodušenie bilančného výpočtu bolo stanovené, že denná produkcia povrchovo upravených drevárskeho výrobkov u malých prevádzkovateľov bude odhadnutá spotrebou náterových látok priemerne 10 kg (pri aplikácii dvoch vrstiev náterových látok) pre aplikáciu I. – použitie iba rozpúšťadlových náterových látok, aplikáciu II. – použitie iba vodou riediteľných náterových látok. Denná spotreba náterových látok je prepočítaná na ročnú produkciu s ohľadom na priemerný počet pracovných dní (220 dní). Obsah NMVOC náterových látok je priemerný obsah prachavých organických zlúčenín v náterových látkach uvedený v technickom liste náterovej látky. Vyhodnotenie obsahu NMVOC v náterových látkach použitých pri aplikáciách I., II. v jednotlivých variantoch navrhovaných prevádzok povrchových úprav drevných materiálov je uvedený v Tab. 4.

Pri bilancovaní bola vypočítaná priemerná účinnosť záchytu NMVOC, pre variant A – sa vypočítala účinnosť vzhľadom na použité práškové aktívne uhlie (PAC), pre variant B bude ako náplň adsorbéra použité granulované aktívne uhlie (GAC), pre variant C ako využije ako výplň biofiltračného média drevná štiepka – Tab. 4.

Priemerné odhadované investičné náklady pre nákup a realizáciu zariadení na záchyt NMVOC v jednotlivých variantoch zohľadňovali tieto obstarávacie náklady (Tab. 5):

- *Variant A:* náklady na nákup ventilátora, potrubia SPIRO, výstky, žalúzie, minerálne filtre, rekuperátor, spojovací materiál, nákup sorbenta – práškové aktívne uhlie.
- *Variant B:* náklady na nákup a inštaláciu adsorbérov so sorbentom (granulovaným aktívnym uhlím), kondenzátora, zariadenia na záchyt organických rozpúšťadiel, filtračného zariadenia.
- *Variant C:* obstaracie náklady na nákup a inštaláciu biofiltračného zariadenia, náklady na obstaranie výplne biofiltra, náklady na obstaranie mikroorganizmov, temperačné prvky na udržiavanie optimálnej teploty v procese biofiltrácie.

Tab. 4 Vyhodnotenie obsahu NMVOC v náterových látkach pre jednotlivé aplikácie náterových látok pre povrchovú úpravu drevárskeho výrobkov

Aplikácia	Spotreba NL* (kg/deň)	Obsah NMVOC v NL (v 1 kg)	Obsah NMVOC v NL (kg/deň)	Obsah NMMOC v NL (kg/rok)
I. ^a	10	0,611	3,05	672,1
II. ^b	10	0,240	2,40	528,0

*NL – náterová látka, I.^a - rozpúšťadlové náterové látky, II.^b – vodou riediteľné náterové látky



V Tab. 5 je uvedené vyhodnotenie účinnosti záchytu NMVOC z náterových látok (I.- rozpúšťadlových, II.- vodou riediteľných) pre jednotlivé varianty malých prevádzok povrchových úprav drevných materiálov, líšiacich sa navzájom odlučovacími zariadeniami na záchyt emisií týchto rizikových látok, ďalej sú uvedené priemerné emisie NMVOC, ktoré by mohli byť odlúčené v navrhnutých zariadeniach. V Tab. 5 sú uvedené aj predpokladané investičné náklady spojené s inštaláciou a zaobstaraním potrebných ekotechnických zariadení na zachytenie prchavých organických zlúčenín v jednotlivých variantoch prevádzok povrchových úprav drevárskych výrobkov.

Tab. 5 Vyhodnotenie účinnosti záchytu a investičné náklady pre realizáciu technického riešenia redukcie NMVOC z NL v prevádzkach povrchových úprav drevárskych výrobkov

<i>Variant</i>	<i>Priemerná účinnosť záchytu NMVOC (%)</i>	<i>Odhad emisií NMVOC zachytených z NL (kg/rok)</i>	<i>Investičné náklady (EUR)</i>
<i>A</i>	<i>88</i>	<i>I.^a - 591,4</i>	<i>8.950,-</i>
		<i>II.^b - 464,4</i>	
<i>B</i>	<i>99</i>	<i>I.^a - 665,3</i>	<i>19.780,-</i>
		<i>II.^b - 522,7</i>	
<i>C</i>	<i>92</i>	<i>I.^a - 618,3</i>	<i>10.360,-</i>
		<i>II.^b - 485,8</i>	

4 ZÁVER

Príspevok sa zaoberal kvantifikáciou emisií NMVOC zo sektora povrchových úprav materiálov, ktoré patria k najväčším producentom týchto rizikových látok. Pozornosť bola venovaná aj problematike návrhu technických spôsobov redukcie NMVOC v malých prevádzkach povrchových úprav drevných materiálov, kde boli navrhnuté tri varianty riešenia. Po vyhodnotení rôznych aspektov navrhnutých prevádzok povrchových úprav s inštaláciou zariadení na záchyt prchavých organických zlúčenín (účinnosť odlúčenia emisií NMVOC, investičné náklady na inštaláciu potrebných zariadení na redukciiu emisií) vyplynulo, že najdostupnejším variantom pre malých prevádzkovateľov je využitie variantu A – bez regenerácie sorbenta.

LITERATÚRA

BACHRATÝ R. (2004): Bilancia emisií VOC zo sektoru používania náterov. Eco Team Smolenice.

ĎURIŠOVÁ, B. - RUŽINSKÁ, E. (2007): Chemické látky – rizikové faktory v životnom prostredí. In: *Zborník referátov „Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia VI.“* FEE TU Zvolen, SAV ÚEL. s. 231-236. ISBN 80-228-1685-X.

ELENIČOVÁ, Z. (2005): *Inventarizácia emisií NM VOC*. SHMÚ Bratislava. Záverečná správa.

GARAJ, D. (2005): *Bilancia emisií NM VOC v sektore chemické čistenie a odmasťovanie povrchov*. Detox s.r.o.



Guidelines for Estimating and Reporting Emission Data (EB.AIR/GE.1/2002/7)
<http://www.emep.int>

NEUPAUEROVÁ, A. (2009): Programové moduly pre zostavovanie emisných inventarizácií ovzdušia. In: 25. medzinárodná vedecko-odborná konferencia "Technické vzdelávanie ako súčasť všeobecného vzdelávania". UMB Banská Bystrica, 2009, s. 305- 310. ISBN 978-80-8083-878-2.

RADVANSKÁ, A. – HLOCH, S. – FEČKO, P. (2008): *Technika a technológie pre ochranu životného prostredia (Ovzdušie, voda)*. Vyd. VŠB Ostrava, s. 43-48. ISBN 978-80-248-1700-2.

RICHTER, M. (2003): *Technologie ochrany ovzduší – príručka Časť I. Ústí nad Labem*, s.91.

RUŽINSKÁ, E. (2006): Problem of VOC for Surface Finishing of Wood. In: *Earth in a Trap? Analysis of Environmental Components*. Proceedings from 1st international conference. Hotel Polianka, Krpáčovo. p.91. ISBN 80-228-1552-7

RUŽINSKÁ, E. (2009a): Hodnotenie emisií vybraných prchavých organických zlúčenín (VOCs) z drevárskych výrobkov. *Medzinárodný seminár "Nové trendy v technike ochrany ovzdušia" 2009*, Zvolen (CD), s. 75 - 81, ISBN 978-80-228-2003-5.

RUŽINSKÁ, E. (2009b): Implementácia aktuálnych poznatkov výskumu pri aplikácii nariadenia REACH a VOCs v oblasti technického a environmentálneho vzdelávania. In: 25. medzinárodná vedecko-odborná konferencia "Technické vzdelávanie ako súčasť všeobecného vzdelávania". UMB Banská Bystrica, 2009, s. 423 - 427. ISBN 978-80-8083-878-2.

RUŽINSKÁ, E. (2010): Detekcia emisií rizikových látok (VOC) v oblasti environmentálneho technického vzdelávania *Trendy ve vzdelávání – Informační technologie a technické vzdelávání 2010*“. UP PdF, KTIV Olomouc, 6s. CD.

ŠTOFANOVÁ, G. (2010): *Návrh environmentálne vhodných technológií finalizácie povrchov materiálov so zníženým obsahom polutantov*. Diplomová práca. KET FEVT TU Zvolen.

VEJVODA, J. – MACHAČ, P. – BURYAN, P. (2003): *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Vyd. VŠCHT Praha, s. 140-143. ISBN 80-7080-517-X.

VOC Protokol k Dohovoru LRTAP <http://www.unece.org>

<http://www.yosemite1.epa.gov> - (NM VOC)

http://enviroportal.sk/indikatory/detail.php?kategoria=303&id_indikator=2966

SMERNICA EP a Rady 2004/42/ES – o obmedzení emisií VOC unikajúcich pri používaní organických rozpúšťadiel v určitých farbách a lakoch a vo výrobkoch na povrchovú úpravu vozidiel a o zmene a doplnení smernice 1999/12/EC

Nový ZÁKON O OVZDUŠÍ s aktualizovanou dôvodovou správou – Zákon č. 137/2010 Z.z.

*Problematika príspevku je riešená v rámci grantového projektu KEGA MŠ SR,
č. projektu 3/6431/08.*

Lektoroval: Ing. Viliam Mračna, CSc.



Kontaktná adresa:

Ing. Eva Ružinská, PhD.

Katedra environmentálnej techniky, Fakulta environmentálnej a výrobnjej techniky

Technická univerzita vo Zvolene

Študentská 26, 960 53 Zvolen, evaruzin@vsld.tuzo.sk



POTENCIÁLNY PRÍSPEVOK POŽIARMI OVPLYVNENÝCH PÔD K ATMOSFÉRICKÉMU CO₂

POTENTIAL CONTRIBUTION OF FIRE IMPACTED SOILS TO ATMOSPHERIC CO₂

Maroš SIROTIK



„Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/
Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ“



ABSTRACT: Soil is the largest carbon pool on the Earth's surface (2157–2293 Pg). It is double like the atmosphere carbon pool and is about two to three times larger than that in all living organisms in terrestrial ecosystems. During the soil decomposition of raw materials (plants, animals and microorganisms residues) a variable proportion of organic C (60–80 %) is reverted to the atmosphere as CO₂. This is a rapid mineralization is fast, usually incoming to first year. After that processes the organic residues undergo slower oxidation and humification processes. Then the soil organic matter is relatively stable with enhanced resistance to biodegradation and mineralization. The enhanced mineralization of this organic matter, included emission of CO₂ to atmosphere, can be caused by external physical or physico-chemical factors such as fires. The biomass burning and the thermal degradation of soil organic matter are significant source of greenhouse gases responsible for global warming.

Key words: soil organic mater, fire impact, atmospheric carbon dioxide

ABSTRAKT: Pôda je najväčšou zásobárňou uhlíka na Zemskej povrchu (2157 – 2293 Pg). V porovnaní s atmosférou je táto zásoba dvojnásobná a v porovnaní s všetkými živými terestrickými organizmami je dvojnásobná až trojnásobná. Počas rozkladu surových materiálov (zvyšky rastlín, živočíchov a mikroorganizmov) sú rôzne množstvá organického uhlíka (60 – 80%) premieňané na atmosférický CO₂. Táto rapidná mineralizácia je rýchla, obvykle prebieha počas jedného roka. Následne organické zvyšky podliehajú pomalej oxidácii a humifikácii. Pôdna organická hmota sa stáva relatívne stabilná, so zvýšenou odolnosťou voči biodegradácii a mineralizácii. Zvýšená mineralizácia tejto organickej hmoty, zahŕňajúca emisie CO₂ do atmosféry môže byť spojená s externými fyzikálnymi a fyzikálno – chemickými faktormi, ako sú požiare. Spaľovanie biomasy a termálna degradácia pôdnej organickej hmoty sú významnými zdrojmi skleníkových plynov zodpovedných za globálne otepľovanie.

Kľúčové slová: pôdna organická hmota, vplyv požiarov, atmosférický oxid uhličitý

1. ÚVOD

Požiare vegetácie predstavujú globálny fenomén, ktorý sa vyskytuje v tropických, miernych i arktických oblastiach. Vypaľovanie je typické pre tropické lesy v Brazílii, Indonézii, lesy mierneho pásma Spojených štátov, Európy, arktické lesy na Sibíri, Číne a Kanade, tropické savany Afriky ale aj poľnohospodárske plochy USA a Európy. Požiare každoročne spália približne 10 – 15.10⁶ ha arktického a mierneho lesa, 20- 40.10⁶ ha tropických lesov, a viac ako 500. 10⁶ ha tropických a subtropických saván, lešikov a remízok. Požiare saván a lesov reprezentujú 60 % z celkových 87 Pg biomasy, ktorá zhorí každý rok (González-Pérez et al. 2004). Rastlinná vegetácia pritom predstavuje jeden z kľúčových



vstupov organickej hmoty do pôdy. V procese jej rozkladu zvyšky strácajú anatomickú stavbu, pôvodné organické zlúčeniny sa postupne menia na jednoduchšie, vo vode ľahšie rozpustnejšie, a preto aj pohyblivejšie komponenty. Časť medziproduktov rozkladu mikroorganizmy úplne mineralizujú a vzniknuté anorganické produkty využívajú vyššie rastliny a autotrofné mikroorganizmy ako zdroj výživy. Druhá časť je využívaná chemoorganotrofnými mikroorganizmami na syntézu sekundárnych bielkovín, cukrov, lipidov – vytvárajúcich plazmu nových mikroorganizmov, ktoré sa po odumretí opäť rozkladajú, pričom časť medziproduktov rozkladu sa mení na zložité vysokomolekulové látky. Tento proces súhrnne nazývame humusotvorný proces, ktorý je podstate súborom procesov rozkladu pôvodných organických zvyškov, syntézy sekundárnych foriem organických zlúčenín mikrobiálnej hmoty a vlastnej humifikácie (Hanes et al. 1999).

2. MATERIÁL A METÓDY

- **Terénny odber** pôdnej vzorky sa uskutočnil v jednom odberovom mieste z vrchného genetického A horizontu do hĺbky 30 cm v mesiaci september / 2009 v Botanickej záhrade v Trnave. Odobratá pôdna vzorka sa uložila do polyetylénových sáčkov. Po transporte do laboratória bola upravená štandardným spôsobom (voľné sušenie v tmavej a suchej miestnosti, drvenie v porcelánovej miske, homogenizácia, sitovanie na nerezovom site s priemerom ôk 2 mm).
- **Vplyv požiarov** na vybrané ukazovatele pôdnej organickej hmoty sa sledovali termickou úpravou vzoriek pôdy. Pôdna vzorka umiestnená v porcelánových téglíkoch naplnených do cca 2 cm sa vystavila po dobu 1 hod rôznym teplotám (150 – 900°C) resp. pri konštantnej teplote 250°C sa vystavila rôznym časovým intervalom (60 – 210 min.).
- **Stanovenie celkového obsahu pôdneho organického uhlíka** podľa Ľurina v modifikácii Nikitina, **stanovenie zloženia humusových látok** skrátenou metódou podľa Konononovej a Belčikovej, ako aj ostatné použité metódy charakterizácie pôdy a pôdnej organickej hmoty sa realizovali podľa postupov uvedených v (Fiala et al. 1999).

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Charakteristika pôvodnej pôdnej vzorky

Tabuľka 1 Charakteristika pôdnej organickej hmoty pôvodnej vzorky pôdy

Typ pôdy	Výmenné pH	C _{org.} [mg g ⁻¹]	Humus [%]	C _{HL} /C _{org} [%]	Stupeň humifikácie [%]	Q _{4/6}
HMč	7,3	3,141	5,42	40,80	9,23	3,86
C _{NL} [mg g ⁻¹]	C _{HL} [mg g ⁻¹]	C _{HK} [mg g ⁻¹]	C _{FK} [mg g ⁻¹]	C _{HK} /C _{FK}	C _{org} H ₂ O / RL [mg g ⁻¹]	C _{org} H ₂ O / NL [mg g ⁻¹]
1,86	1,28	0,29	1,00	0,29	1,02	2,12

Hodnota výmenného pH vzorky pôdy nadobúdala hodnotu 7,3 čím sa pôda zaraďuje medzi slabo alkalické pôdy, čo je typické pre karbonátové pôdy typu hnedozem vyskytujúce sa na Trnavskej pahorkatine. Obsah celkového organického uhlíka je veľmi vysoký (3,141 mg



g^{-1}) z čoho prepočtom získaný obsah humusu (5,52 %) poukazuje na veľmi silnú humóznosť. Napriek tomu, že pôda vykazuje vysoký obsah humusu, jej kvalitatívna stránka je menej uspokojivá. Stupeň humifikácie je veľmi slabý, nadobúdal hodnotu 9,23 %. V humusovom horizonte prevládajú fulvokyseliny nad humínovými kyselinami ($C_{\text{HK}}/C_{\text{FK}} = 0,29/1$), jedná sa o fuvátový typ humusu. Farebný koeficient Q4/6 bol tiež nízky (3,86). Podľa Novákovej klasifikačnej stupnice zrnitosti je pôdna vzorka charakterizovaná ako stredne ťažká pôda, piesočnatohlinitá.

3.2 Vplyv času tepelného pôsobenia na pôdnu organickú hmotu

Laboratórnymi experimentmi sa potvrdil predpoklad znižovania obsahu organického uhlíka (spojené s jeho mineralizáciou a produkciou CO_2) v závislosti od rastúceho času tepelného pôsobenia. Najvýznamnejší úbytok pôdnej organickej hmoty (POH) nastáva do 60 minút od začiatku experimentu, pričom dochádza k odbúraniu nehumusových organických látok. Tie sú zastúpené predovšetkým jednoduchšími organickými zlúčeninami (napr. cukry, bielkoviny, lignín, mastné kyseliny, alkoholy, étery, aldehydy, a pod.) ktoré pochádzajú z rastlinných a živočíšnych zvyškov ale aj produktov alebo medziproduktov mikrobiálnej resyntézy. V súčasnosti sa čoraz viac poukazuje na ich významnú úlohu v pôdotvornom procese a pri zúrodňovaní pôd, pretože predstavujú veľmi aktívnu, energeticky bohatú časť humusu s výrazným účinkom na organizmy, biologické i chemické procesy a pohyblivosť látok v pôdnom profile (Hanes et al. 1999, Sotáková 1982). Dôležitým faktorom pre naplnenie týchto účinkov je rozpustnosť POH vo vode. Tá sa s rastúcim časom znižuje, pôdna vzorka sa hydrofobizuje. Pri 210 minútovom pôsobení teploty 250°C na pôdnu vzorku sa POH stáva prakticky vo vode nerozpustná. Pri čase pôsobenia teploty do 150 minút prakticky nedochádza k termálnej premene humínových kyselín na fulvokyseliny, ako to opisujú niektorí autori (napr. Almedros et al. 2003)). Slabý pokles obsahu humínových kyselín pri časoch nad 150 minút je zároveň sprevádzaný poklesom obsahu fulvokyselín a preto aj v náväznosti na ďalšie experimenty predpokladáme, že teplota 250°C na takúto transformáciu nepostačuje.

3.3 Vplyv teploty na pôdnu organickú hmotu

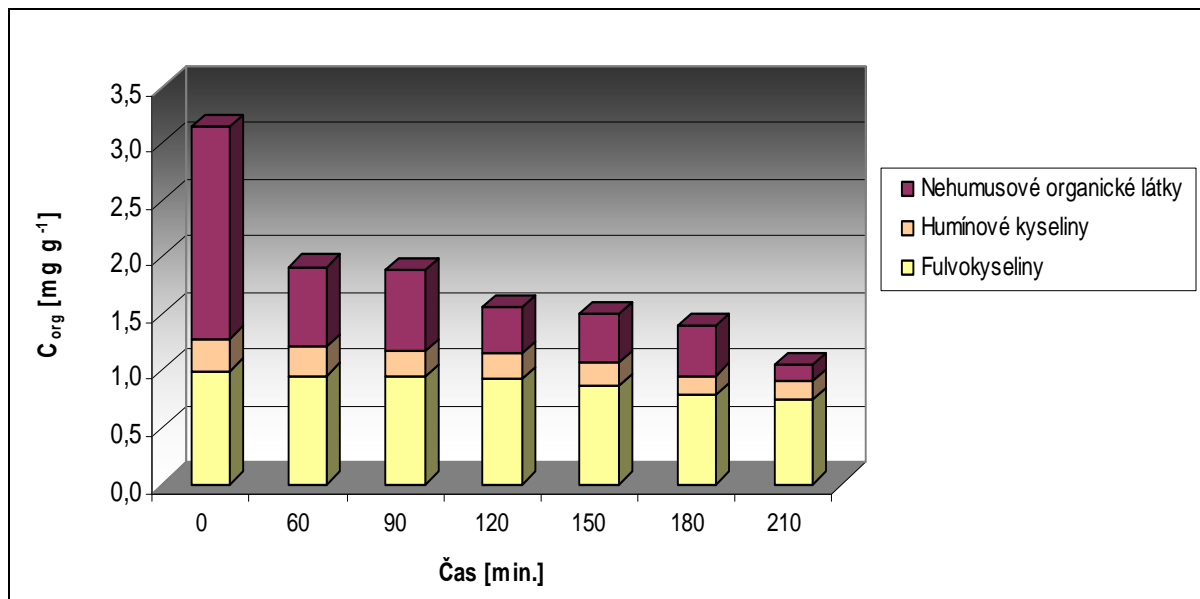
Pomerné zastúpenie troch hlavných skupín POH – nehumínových látok, humínových kyselín a fulvokyselín sa do teploty 250°C zásadne nemení. Dochádza však k hydrofobizácii, pravdepodobne nehumusových látok. Pri teplotách nad 250°C podliehajú degradácii, pri teplotách $250 - 300^\circ\text{C}$ nasleduje degradácia humínových kyselín a následnej aj degradácia termorezistentnejších fulvokyselín. Fulvokyseliny sú všeobecne produktom deštrukcie humínových kyselín. Odlišujú sa jednoduchšou stavbou makromolekuly, rozpustnosťou, pohyblivosťou, ale i odlišnou funkciou v pôdotvornom procese a úrodnosti pôd. Fulvokyseliny sú kyslejšie ako humínové kyseliny (pH okolo 3,5). Vysoká kyslosť umožňuje fulvokyselinám rozkladať minerálne zlúčeniny pôd. S produktmi rozkladu minerálov vytvárajú vo vode rozpustné fulváty alebo vnútrokomplexné zlúčeniny typu chalcátov (Sotáková 1982, Jurčová a Bielek 1997).

3.4 Škodliviny vznikajúce pri termálnej degradácii pôd

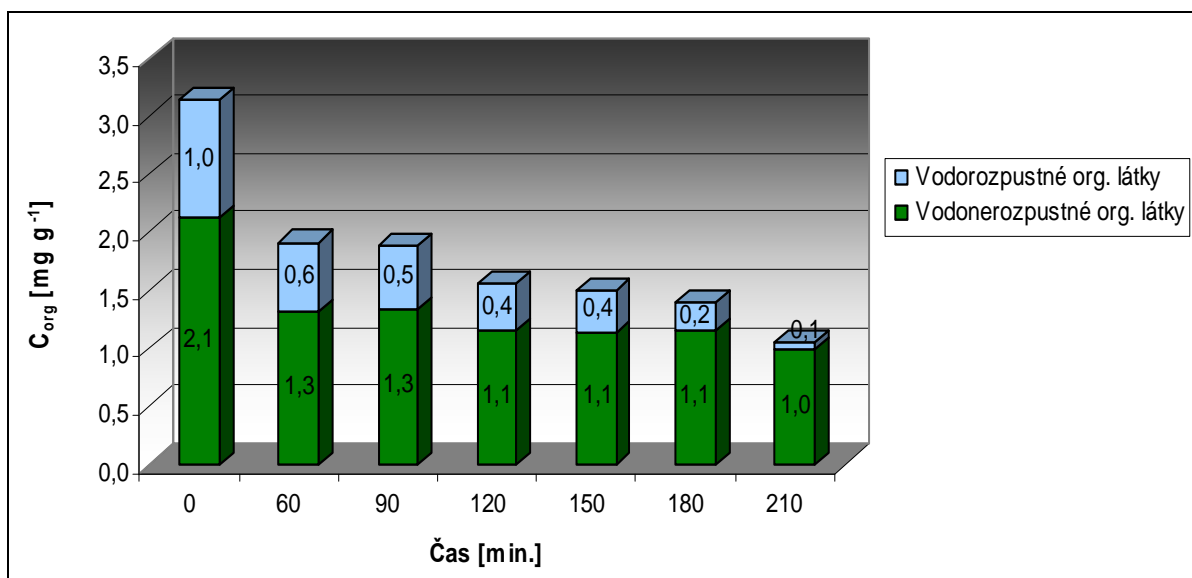
Tlenie pôdy a požiare biomasy, prípadne horenie materiálov na báze plastov, chemikálií, ropných výrobkov prítomných v pôde v otvorenom prostredí je doprevádzané značným vývojom dymu, dráždivých a toxických plynov. Keďže skutočný požiar prebieha za



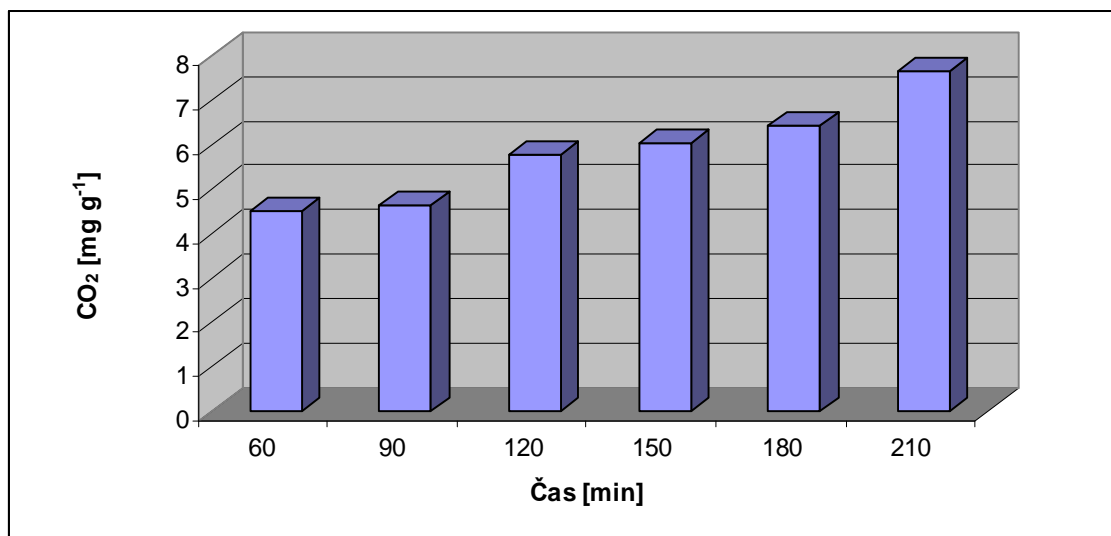
nedostatku kyslíka, vznikajú pyrolytickými a tlejúcimi reakciami aj oxid uhoľnatý, oxidy dusíka, kyanovodík, sírovodík, sadze a organické látky. Okrem oxidu uhoľnatého a uhličitého sa uvoľňuje celý rad ďalších toxických látok vznikajúcich tepelným rozkladom. Sú napr. nitrózne plyny, chlorovodík, oxid siričitý, kyanovodík a pod. Tieto následne môžu kontaminovať pôdu prostredníctvom imisií (Estrellan a Fukuya, 2010).



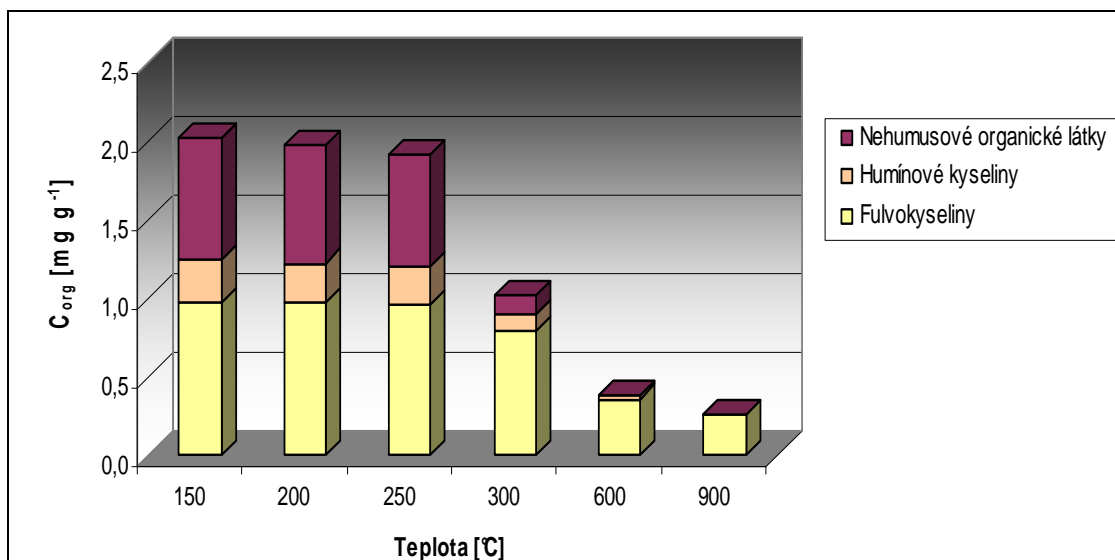
Obrázok 1 Degradácia pôdnej organickej hmoty v závislosti od času pri 250°C



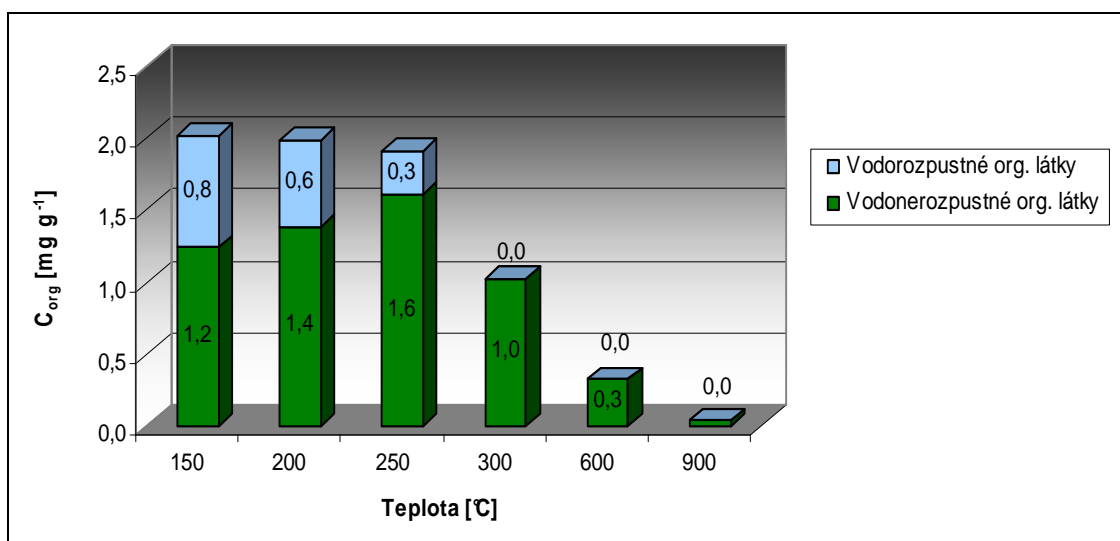
Obrázok 2 Frakcionácia pôdnej organickej hmoty v závislosti od času pri 250°C



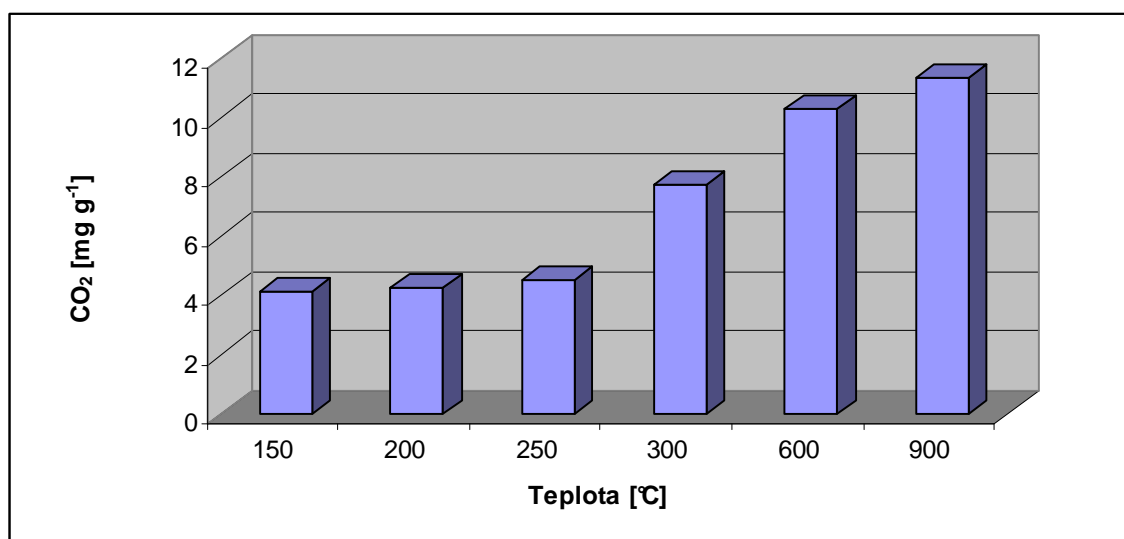
Obrázok 3 Produkcia CO₂ z pôdnej organickej hmoty v závislosti od času pri 250°C



Obrázok 4 Degradácia pôdnej org. hmoty v závislosti od teploty pri čase pôsobenia 1 hod.



Obrázok 5 Frakcionácia pôdnej org. hmoty v závislosti od teploty pri čase pôsobenia 1 hod.



Obrázok 6 Produkcia CO₂ z pôd. org. hmoty v závislosti od teploty pri čase pôsobenia 1 hod.

4. ZÁVER

Pôdna organická hmota je nositeľom väčšiny dôležitých vlastností a úloh pôd. Tieto schopnosti však vplyvom zvýšenej teploty, napríklad pri požiaroch môže pomerne rýchlo strácať. Pri úplnej mineralizácii pôdnej organickej hmoty dochádza z vzniku CO₂, ktorý je známym a veľmi významným skleníkovým plynom, ktorý v nadbytočných množstvách spôsobuje globálne klimatické zmeny.



LITERATÚRA

ALMEDROS, G. et al. *Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive isothermal heating as determined by solid ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopies*. In: *Org Geochem*, 2003, vol.34, pp. 59-68.

Estrellan, C.R. a Iino, F. *Toxic emissions from open burning*. In: *Chemosphere* 2010, vol. 80, pp. 193 – 207.

FIALA, K. a kol. *Závazné metódy rozborov pôd. ČMS – pôda*. Bratislava: VÚPOP Bratislava, 1999. ISBN 80-85361-55-8

GONZÁLES-PÉREZ, J.A, GONZÁLES-VILA, F.J. ALMENDROS, G. a KNICKER, H. *The effect of fire on soil organic matter – a review*. In: *Environment International*, 2004, vol, 30, pp. 855 – 870.

HANES, J. a kol. *Pedológia*. 5.vyd. Nitra: SPU v Nitre, 1999. 119s. ISBN 80-7137-559-4

JURČOVÁ, O., BIELEK, P. *Metodika bilancie pôdnej organickej hmoty a stanovenia potreby organického hnojenia*. Bratislava: VÚPÚ Bratislava, 1997. ISBN 80-85361-26-4

SOTÁKOVÁ, S. *Organická hmota a úrodnosť pôdy*. Bratislava: Príroda, 1982.

Príspevok bol spracovaný v rámci projektu (50:50): OPVaV-2008/2.2/01-SORO (ITMS 26220220056) „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“, APVV LPP -0171-07 „Prírodné javy v experimentoch pre malých aj veľkých“.

Lektoroval: Ing. Eva Ružinská, PhD.

Kontaktná adresa:

RNDr. Maroš Sirotiak, MTF STU, Ústav Bezpečnostného a Environmentálneho inžinierstva, Katedra Environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 24 Trnava



KVANTIFIKÁCIA EMISÍ DO OVZDUŠIA V PODNIKU HOLCIM SLOVENSKO A.S.

QUANTIFICATION OF AIR EMISSIONS IN THE COMPANY HOLCIM SLOVAKIA

Maroš SOLDÁN - Zuzana SOLDÁNOVÁ

Abstract: The paper evaluates emissions to air, resulting in Holcim Slovakia by the production of white cement. In the experimental part are evaluated air emissions, the company produced in the period 2006-2009. From the measured values could be concluded that the company did not exceed the set emission limits for any pollutant in our reporting period.

Key words: monitoring, quantification, emission

Abstrakt: Príspevok zhodnocuje emisie do ovzdušia, ktoré vznikajú v spoločnosti Holcim Slovensko a.s. pri výrobe bieleho cementu. V experimentálnej časti sú zhodnotené emisie do ovzdušia, ktoré spoločnosť vyprodukovala za roky 2006-2009. Z nameraných hodnôt možno konštatovať, že spoločnosť neprekročila stanovený emisný limit pri žiadnej znečisťujúcej látke v nami sledovanom období.

Kľúčové slová: monitorovanie, kvantifikácia, emisie

ÚVOD

Holcim na monitorovanie TZL, NO_x, SO₂ používa kontinuálne meracie zariadenie, ktoré je umiestnené medzi elektorodlučovačom a dymovým ventilátorom rotačnej pece pri výrobe bieleho cementu. Získané údaje sú nepretržite sledované na obrazovke operátora rotačnej pece v miestnosti centrálného velína. Údaje sú zaznamenávané a spracovávané zvláštnym emisným počítačom pre monitorovanie emisií a uchovávajú sa po dobu 5 rokov v elektronickej podobe.

Počítač pre monitorovanie emisií vypočítava denne tieto údaje:

- ❖ minimálnu a maximálnu strednú polhodinovú hodnotu počas vyhodnocovaného dňa
- ❖ počet neplatných a nahradených stredných polhodinových hodnôt
- ❖ počet stredných polhodinových hodnôt, ktoré prevyšujú 1,2násobok limitnej hodnoty
- ❖ prekročenie dvojnásobku emisného limitu
- ❖ počet stredných polhodinových hodnôt menších ako 1,2násobok emisného limitu
- ❖ množstvo uniknutých znečisťujúcich látok (hmotnostný tok) v kg za deň

V písomnej forme sa robí súhrnný výpis nameraných hodnôt 1x za mesiac a to vždy k 1. dňu nasledujúceho mesiaca.

Ostatné znečisťujúce látky, ktoré sú uvedené vo vyhláške 706/2002 sú v Holcime merané a overované externým meraním. Výsledky merania sú v protokole o meraní a sú uložené na oddelení technickej kontroly u environmentálneho koordinátora a tiež u vedúceho odboru výroby bieleho cementu. Vyhodnotenie meracieho protokolu robí environmentálny koordinátor. V prípade prekročenia emisných limitov informuje o tejto skutočnosti vedúceho odboru výroby bieleho cementu, ktorý stanoví nápravné opatrenia k odstráneniu príčiny prekročenia emisných limitov.



Emisné limity pre vybrané znečisťujúce látky pri výrobe bieleho cementu

Pri výrobe bieleho cementu denne monitorujú tieto znečisťujúce látky: CO, NO_x, SO₂, TZL, TOC, a HCl. Okrem CO majú zvyšné znečisťujúce látky stanovené nasledovné emisné limity:

- ❖ NO_x = 800 mg.Nm⁻³
- ❖ SO₂ = 300mg.Nm⁻³
- ❖ TZL = 30 mg.Nm⁻³
- ❖ TOC = 10 mg.Nm⁻³
- ❖ HCl = 10 mg.Nm⁻³

Zhodnotenie emisií za roky 2006-2009 podľa jednotlivých znečisťujúcich látok

1. Emisie CO

Tab.č.1 Emisie CO za posledné štyri roky v mg.Nm⁻³

Rok	2006	2007	2008	2009
CO	78,67	83,17	82,67	96,78

Najvyššia priemerná ročná produkcia CO za posledné štyri roky bola v roku 2009. Ako je vidieť množstvo emisií stúpa. Priemerná ročná hodnota CO narástla z 78,67 mg.Nm⁻³ na hodnotu 96,78 mg.Nm⁻³, ktorá bola zistená v roku 2009. Iba v roku 2008 sa tvorba emisií mierne znížila o 0,5 mg.Nm⁻³ oproti roku 2007.

2. Emisie NO_x

Tab.č.2 Emisie NO_x za posledné štyri roky v mg.Nm⁻³

Rok	2006	2007	2008	2009
NO _x	469,19	634,39	644,5	714,09

Tak ako to bolo pri emisiách CO, tak aj pri NO_x produkcia emisií od roku 2006 stále narastá. Najnižšia ročná hodnota bola za rok 2006 a to 469,19 mg.Nm⁻³. Významné zvýšenie produkcie emisií NO_x bolo v roku 2007, kedy bol zaznamenaný nárast viac ako 160 mg.Nm⁻³ oproti predchádzajúcemu roku. V roku 2008 bol nárast emisií minimálny, vo väčšej miere bol zistený až v roku 2009, kedy množstvo NO_x bolo vyššie o 70 mg.Nm⁻³ oproti roku 2008.

3. Emisie SO₂

Tab.č.3 Emisie SO₂ za posledné štyri roky v mg.Nm⁻³

Rok	2006	2007	2008	2009
SO ₂	90,33	114,38	136	141,32

Aj pri emisiách SO₂ spoločnosť zaznamenala nárast emisií za posledné štyri roky. V roku 2007 narástli emisie o viac ako 24 mg.Nm⁻³ oproti roku 2006. V roku 2008 bol nárast o niečo viac ako 21 mg.Nm⁻³ ako tomu bolo v roku 2007. Aj keď spoločnosť zaznamenáva



nárast emisii SO₂ od roku 2006, zatiaľ má dostatočnú rezervu aby bol prekročený emisný limit, ktorý je stanovený na 400 mg.Nm⁻³.

4. Emisie TZL

Tab.č.4 Emisie TZL za posledné štyri roky v mg.Nm⁻³

Rok	2006	2007	2008	2009
TZL	1,00	5,90	10,63	9,03

Priemerné ročné hodnoty emisií TZL sú uvedené v tabuľke č.4. V roku 2008 emisie TZL narástli približne v rovnakej výške ako to bolo v roku 2007, teda o niečo viac ako 4,70 mg.Nm⁻³ na hodnotu 10,63 mg.Nm⁻³. V 2009 spoločnosť zaznamenala pokles emisii TZL o viac ako 1,5 mg.Nm⁻³ oproti roku 2008.

5. Emisie TOC

Tab.č.5 Emisie TOC za posledné štyri roky v mg.Nm⁻³

Rok	2006	2007	2008	2009
TOC	1,88	3,37	4,68	3,30

Najnižšia produkcia emisii TOC za posledné štyri roky bola v roku 2006, kedy jej priemerná ročná hodnota bola vo výške 1,88 mg.Nm⁻³. V roku 2007 vzrástla na hodnotu 3,37 mg.Nm⁻³, čo predstavovalo nárast zhruba o 1,55 mg.Nm⁻³ oproti predošlému roku. Produkcia TOC mierne vzrástla aj o rok neskôr na hodnotu 4,68 mg.Nm⁻³, čo je zároveň aj najvyššia hodnota vyprodukovaného TOC od roku 2006. Tak ako pri TZL aj pri TOC spoločnosť v roku 2009 zaznamenala priemerný ročný pokles emisii približne o 1,3 mg.Nm⁻³ na úroveň 3,30 mg.Nm⁻³.

6. Emisie HCl

Tab.č.6 Emisie HCl za posledné štyri roky v mg.Nm⁻³

Rok	2006	2007	2008	2009
HCl	10,08	8,40	5,56	7,16

Ročné priemerné hodnoty emisií HCl, ktoré spoločnosť Holcim vyprodukovala za posledné štyri roky sú uvedené v tabuľke č.6. Najviac emisií bolo nameraných za rok 2006, kedy hodnota HCl sa dostala nad úroveň 10,00 mg.Nm⁻³. Nasledujúce dva roky tvorba emisií HCl v spoločnosti pomaly klesala. V roku 2007 bola produkcia zhruba o viac ako 1,6 mg.Nm⁻³ nižšia ako tomu bolo v predchádzajúcom roku. V ďalšom roku emisie klesli na hodnotu 5,56 mg.Nm⁻³, čo je pokles približne o 2,80 mg.Nm⁻³ ako tomu bolo v roku 2007. Za rok 2009 tvorba emisií pri výrobe bieleho cementu opäť vzrástla o 1,6 mg.Nm⁻³.



ZÁVER

Z hodnôt nameraných pri výrobe bieleho cementu za posledné štyri roky sme zistili, že:

- spoločnosť pri znečisťujúcich látkach NO_x, SO₂ od roku 2006 každoročne zaznamenáva nárast týchto emisií
- produkcia CO do roku 2007 vzrastala, v roku 2008 jeho tvorba poklesla avšak v nasledujúci rok opäť vzrástla
- v rokoch 2006 až 2008 tvorba emisií TZL a TOC vo väčšej alebo menšej miere vrastala. Ich pokles spoločnosť zaznamenala až v poslednom sledovanom roku t.j. v roku 2009.
- jediná znečisťujúca látka, ktorej tvorba emisií mala do roku 2008 klesajúcu tendenciu bola HCl. V poslednom roku však jej množstvo vzrástlo.

Aj keď tvorba emisií za posledné štyri roky v spoločnosti Holcim Slovensko vo väčšine zhodnocovaných znečisťujúcich látok vzrastala, nebol prekročený ani v jednom prípade ich emisný limit. Snahou spoločnosti však je nielen neprekročiť tieto limity ale predovšetkým znižovať emisie u všetkých znečisťujúcich látkach.

LITERATÚRA

KRÁLIKOVÁ, R., BADIDA, M., HALÁSZ, J.: Technika ochrany životného prostredia. 1.vydanie. Košice: Strojnícka fakulta TU Košice, 2007, ISBN 978-80- 8086-062-2

TÓLGYESSY, J., LESNÝ, J.: Monitoring vody o ovzdušia pre potreby ochrany životného prostredia. Trnava. UCM. 1.vydanie. 2001, ISBN 80-89034-08- X, 100s.

MANAHAN, S.E.: Fundamentals of environmental chemistry, CRC Press, USA, 2009, 1233 str., ISBN 13: 978-1-4200-5267-1

WOODART, F. E., Currant D.: Industrial waste treatment handbook, Butterworth-Heineman publications USA, 2006, 518 str., ISBN 13: 978-0-7506-7963-3

RICHTER, M.: Technologie ochrany ŽP, část II. Čištění odpadních plynů, skripta FŽP, 2005, 79 str., Ústí nL, ISBN 80-7044-684-6

PodĎakovanie

Ďakujeme grantovej agentúre KEGA za finančnú podporu výskumu (projekt KEGA 3/6431/08 Stanovenie charakteristík kvantifikácie emisií a indikátorov kvality ovzdušia v podmienkach európskej legislatívy).

Lektoroval: Ing. Ján Koniar, PhD.

Kontaktná adresa:

Doc. Ing. Maroš Soldán, PhD., Ing. Zuzana Soldánová, vysokoškolský učiteľ, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU



ANALÝZA ČASTÍC JEMNEJ FRAKCIE V PROCESE PÍLENIA DREVNÝCH MATERIÁLOV

ANALYSIS OF PARTICLE FINE FRACTION IN THE PROCESS OF SAWING WOOD

Pavel SPODNIAK

ABSTRACT: This paper describes an algorithm by which it is possible to determine the cutting parameters (sharp, blunt) circular saw. The proposed method can be measured on-line parameter followed by fractional analysis of emerging divisions in the sawdust from wood materials.

Key words: fractional analysis, cutting parameters, circular saw.

ABSTRAKT: V príspevku je popísaný algoritmus, pomocou ktorého je možné určiť rezné parametre (ostrý-tupý) kotúčovej píly. Navrhovaný spôsob umožní merať on-line sledovaný parameter frakčnou analýzou vznikajúcich pilín pri delení drevných materiálov.

Kľúčové slová: frakčná analýza, rezné parametre, kotúčová píla.

1. ÚVOD

Zemská atmosféra a jej požadovaná kvalita je nepostrádateľnou podmienkou pre udržanie a rozvoj života na Zemi. Je preto potrebné venovať aspektom ochrany resp. metódam obnovy narušenej kvality ovzdušia zvýšenú pozornosť. Atmosféra je zmes plynov, mokrých pár a tuhých častíc. K znečisťovaniu ovzdušia dochádza únikom tuhých alebo kvapalných častíc plynov v dôsledku ľudskej činnosti.

Pri štúdiu tuhých častíc antropogénneho pôvodu, je možné pozornosť zamerať na:

- environment resp. jeho expozíciu škodlivinami
- a na kvalitu nástroja vo výrobnom procese, ktorý generuje častice, ktoré sekundárne znečisťujú prostredie.

V nami sledovanom prípade boli analyzované častice vznikajúce pri delení (pílení) drevného materiálu. Hľadali sa súvislosti kvantifikovaných parametrov častíc vo väzbe na kvalitu výrobného nástroja. Tento fenomén bol sledovaný ako primárny, pretože on „výrobný nástroj“ produkuje látky znečisťujúce ovzdušie a má tiež podstatný vplyv na ergonómiu výrobného prostredia.

2. POVRCHOVÉ VLASTNOSTI TUHÝCH ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK

Boli sledované tieto kvantifikovateľné parametre :

- sypný uhol
- uhol sklzu
- granulometrické zloženie častíc – zrnitosť
- tvar častíc
- sypná a strasená hmotnosť
- lepivosť a koagulácia častíc



Podľa prevládajúceho druhu opotrebovania poznáme :
opotrebovanie čela, chrbta, prípadne hrotu oterom,
vyštípenie reznej hrany a lom rezného nástroja pri nárazovom namáhaní nástroja,
plastická deformácia rezného klina v dôsledku straty tvrdosti od účinku vysokých teplôt
a tlakov [3].

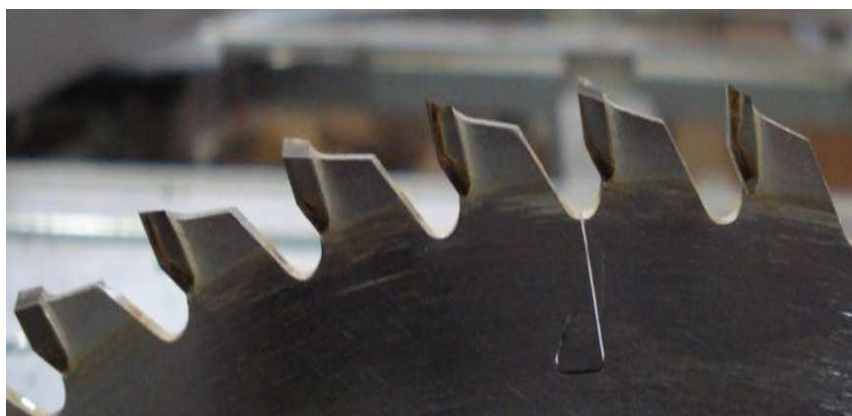
Metódam exaktného zisťovania opotrebovania nástrojov meraním je venovaná značná
pozornosť. Bol navrhnutý celý rad metód, napr.:

- Váhová metóda - spočíva v tom, že na veľmi presných váhach sa zmeria nástroj pred
použitím pri obrábaní a po obrábaní. Rozdiel hmotnosti predstavuje opotrebovanie
nástroja.
- Pomocou váhadla - váhadlo sa položí na rezný klin, a určuje sa polomer zaoblenia
bitu rezného nástroja.
- Optické a iné...

V našom prípade neboli použité exaktné metódy na určenie opotrebenia nástroja.
Odpoveď či daný nástroj je v kategórii „tupý“, resp. „ostrý“ bola nájdená posúdením
odborníka z praxe, dokladované fotografiou.



Obrázok 1 Tupý kotúč



Obrázok 2 Ostrý kotúč



3. VYHODNOTENIE MERANIA

Tabuľka 1 Klasifikácia typov vzoriek

Typ vzorky	Podmienky merania
a	Smrek/ostrý kotúč/sklz
b	Smrek/tupý kotúč/sklz
c	DTD/ostrý kotúč/sklz
d	DTD/tupý kotúč/sklz
e	Smrek/ostrý kotúč/sypný uhol
f	Smrek/tupý kotúč/sypný uhol
g	DTD/ostrý kotúč/sypný uhol
h	DTD/tupý kotúč/sypný uhol

3.1 Vyhodnotenie merania: sypný uhol, uhol sklzu

Na meracích zariadeniach pre meranie sypných uhlov a uhla sklzu boli odmerané všetky typy vzoriek podľa Tab. 1.

Výsledky štatistickej analýzy vzoriek dreveného materiálu pomocou sypného uhla a tiež pomocou uhla sklzu ukazujú, že korelovať kvalitu britu rezného nástroja s kvalitou pilín nie je možné.

Tabuľka 2 Štatistické vyhodnotenie merania: sypný uhol, uhol sklzu

Štatistické parametre	a	b	c	d	e	f	g	h
Priemerná hodnota	36,15	32,15	36,73	33,07	57,03	57,73	48,30	44,63
Rozdiel priemerov: ostrý/tupý	4,00		3,67		-0,70		3,67	
Smerodajná odchýlka σ	0,72	0,74	0,74	0,78	0,89	1,11	0,99	7,72
Špicatosť	-1,13	-1,30	-0,97	-1,33	-0,91	-1,31	-0,87	29,27
Šikmosť	-0,27	-0,22	0,48	-0,12	-0,38	-0,23	0,26	-5,38
Hladina spoľahlivosti(95%)	0,27	0,28	0,28	0,29	0,33	0,42	0,42	2,88

3.1.1 Granulometrické zloženie častíc

Na sitovacom zariadení so sitami s uvedenými rozmermi oka, boli extrahované uvedené frakcie. Sitované boli vzorky všetkých typov podľa tabuľky 1.



Tabuľka 3 Výsledky merania smrekových pilín – ostrý kotúč

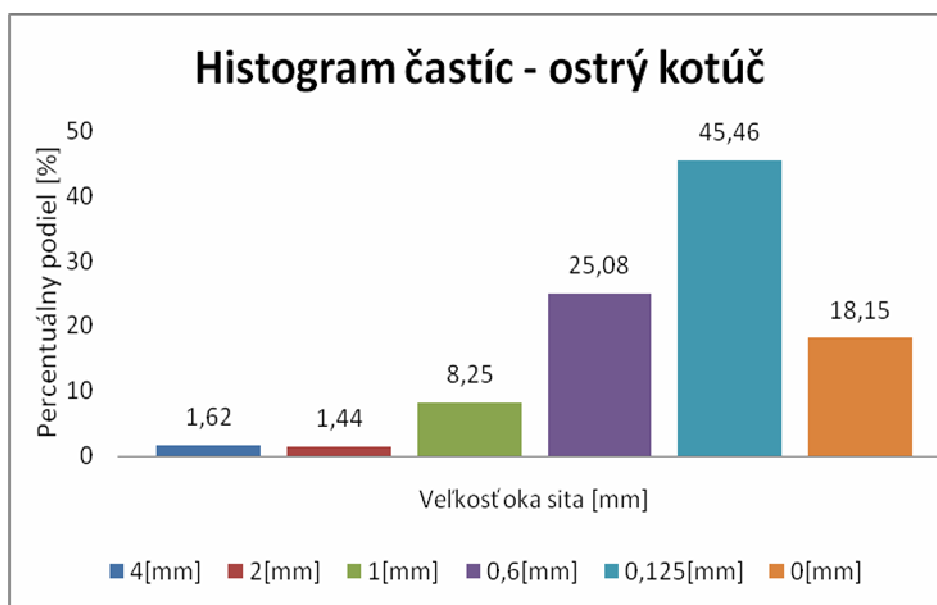
Priemer oka sita [mm]	Hmotnosť jednotlivých frakcií [g]										Aritmetický priemer jednotlivých frakcií [g]
4,00	0,53	0,37	0,55	0,48	0,43	0,72	0,53	0,54	0,34	0,35	0,48
2,00	0,41	0,39	0,33	0,47	0,53	0,39	0,43	0,48	0,44	0,44	0,43
1,00	2,17	2,63	2,53	2,42	2,57	2,47	2,53	2,56	2,50	2,26	2,46
0,60	7,71	7,33	7,41	7,57	7,82	7,42	7,10	7,85	7,39	7,29	7,49
0,13	13,53	13,44	13,36	13,53	13,41	13,51	13,87	13,56	13,57	13,96	13,57
0,00	5,59	5,29	5,79	5,39	5,22	5,40	5,24	4,88	5,75	5,59	5,41

Priemerný koeficient korelácie pre jednotlivé merania

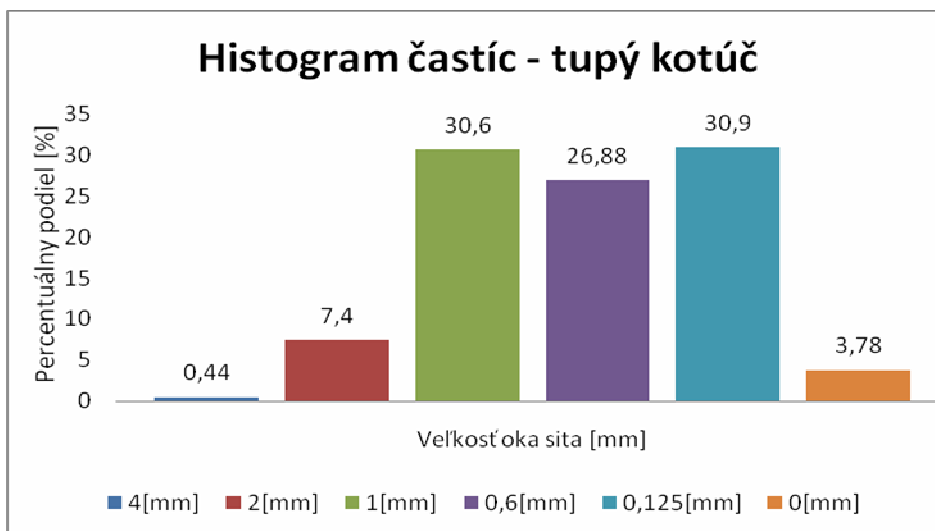
Ostrý kotúč 0,998795116

Tupý kotúč 0,992316778

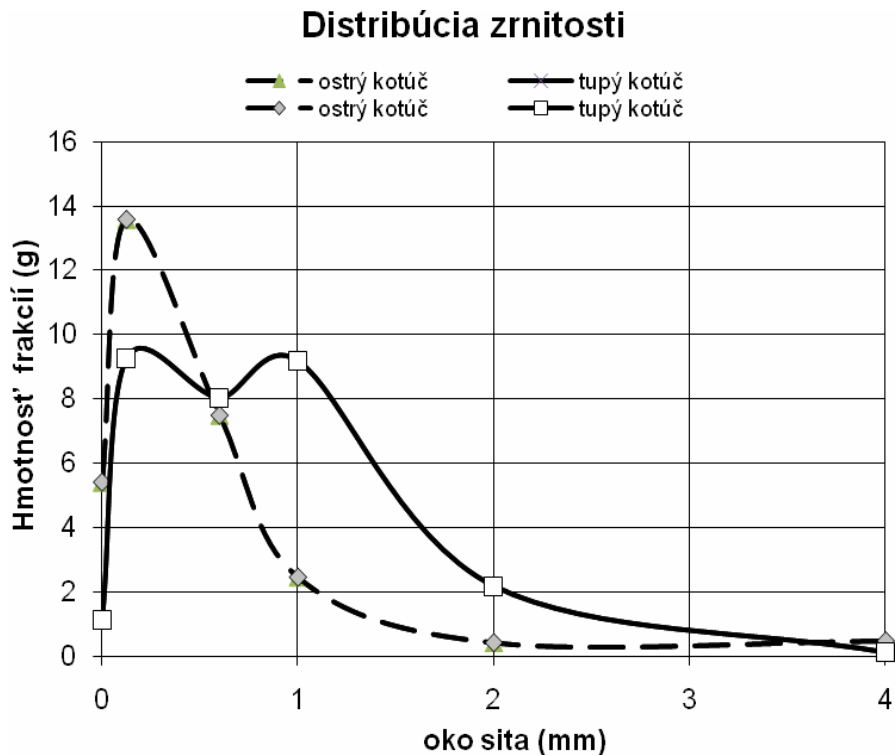
Frakčnou analýzou na sitovacom zariadení je možné získať množinu frakcií. Ak tieto podrobíme vhodnej analýze, zistíme, že existuje preukazný vzťah medzi kvalitou rezného nástroja a fragmentami drevného materiálu, ktoré sú nástrojom generované.



Obrázok 3 Histogram častíc smrekových pilín – ostrý kotúč



Obrázok 4 Histogram častíc smrekových pilín – tupý kotúč



Obrázok 5 Distribúcia zrnitosti frakcií



4. ZÁVER

Frakčnou analýzou na sitovacom zariadení je možné získať množinu frakcií. Ak tieto podrobíme vhodnej analýze, zistíme, že existuje preukazný vzťah medzi kvalitou rezného nástroja a fragmentami dreveného materiálu, ktoré sú nástrojom generované. Je to poznatok nový, vyžaduje si však následné opakované laboratórne experimenty.

LITERATÚRA

ČERNECKÝ, J.: *Technické prostriedky merania a monitorovania*. ZU vo Zvolene, 2005, ISBN 80-228-1439-3

HORÁK, M. 1996. *Technika ochrany ovzdušia I*. Bratislava : Slovenská technická Univerzita, 1996. 172 s. ISBN 80-227-0605-1.

CHUDÝ, V. – PALENČÁR, R. – KUREKOVÁ, E. – HALAJ, M. 1998. *Meranie technických veličín*. Bratislava : Slovenská Technická Univerzita, 1998. 688 s. ISBN 80-227-1275-2.

JAVOREK, L. 2006. *Nástroje (I. časť)*. Zvolen : Technická Univerzita vo Zvolene, 2006. 171 s. ISBN 978-80-228-1714-1.

DZURENDA, L., all.: *Vplyv techniky na kvalitu deleného a obrábaného dreva*, Zvolen : Technická Univerzita vo Zvolene, 2008. ISBN 978-80-228-1923-7.

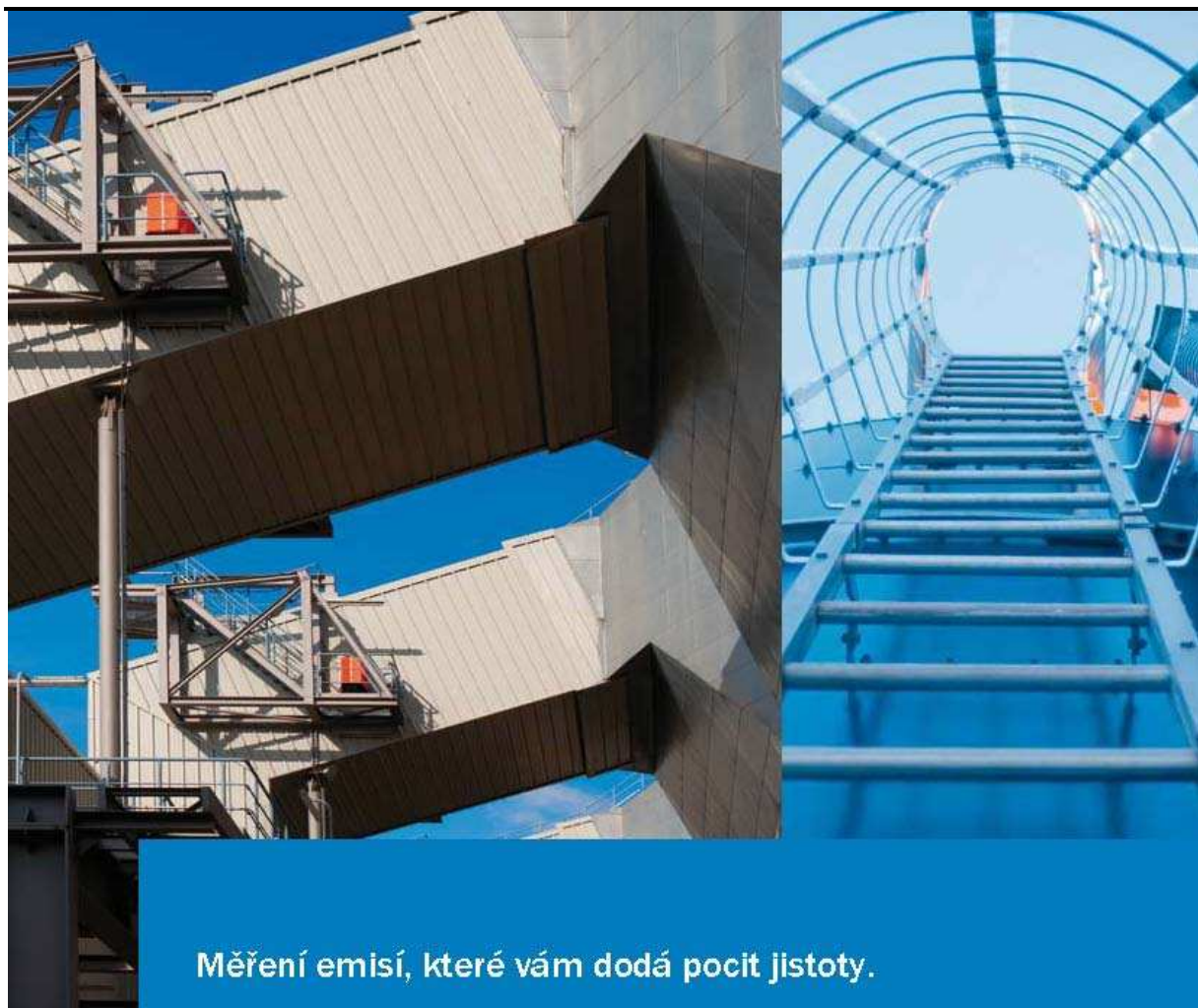
Príspevok je riešený v rámci grantového projektu KEGA MŠ SR č. 3/6431/08.

Lektoroval: Ing. Ján Koniar, PhD.

Kontaktná adresa:

Ing. Pavel Spodniak, PhD.

Technická univerzita vo Zvolene, Fakulta environmentálnej a výrobnjej techniky, Katedra environmentálnej techniky, Študentská 26, 960 53 Zvolen, e-mail: spo@vsld.tuzvo.sk



Měření emisí, které vám dodá pocit jistoty.

Vysoká přesnost – dokonce v extrémně rozdílných měřicích rozsazích

Jako průkopníci in-situ technologie se zaměřujeme na důsledné technické uspořádání našich zařízení tak, abychom vám zajistili vyhovující měření plynů, prachu a průtoku. Nejnovější systémy od firmy SICK jsou testovány podle posledních směrnic Evropské unie, jsou obzvláště robustní, jednoduché na používání a vyžadují pouze nenáročnou údržbu. Fungují naprosto spolehlivě při použití jednostranné sondy i při měření napříč kouřovodem. Tak dokážeme dosáhnout odpovídajících měřicích výsledků i v těžkých podmínkách: rychle, přesně a bez jakéhokoliv zkreslení.

Naše řešení splňuje zákaznické požadavky na snadnou obsluhu a ochranu životního prostředí.

SICK spol. s r. o. | Procesní analýza
Ukrajinská 2a | 101 00 Praha | Česká republika | www.sick.cz
Tel. 00420 257 911 850 | Fax 00420 257 810 559 | info@sick.cz

SICK
Sensor Intelligence.

Názov	NOVÉ TRENDY V TECHNIKE OCHRANY OVZDUŠIA 2010 Medzinárodný seminár
Rozsah	124 strán
Vydanie	I. – 2010
Tlač	Katedra environmentálnej techniky, Fakulta environmentálnej a výrobnnej techniky, Technická univerzita vo Zvolene
Editor	Ing. Andrea Neupauerová, PhD.
Grafická úprava	Ing. Andrea Neupauerová, PhD.
ISBN	978-80-228-2117-9