

OXIDY DUSÍKA A UHLÍKA VZNIKAJÚCE PRI TERMICKOM ROZKLADE BUKOVÉHO DREVA

THE OXIDES OF NITROGEN AND CARBON CAUSED BY THERMAL DECOMPOSITION OF BEECH WOOD

Marek Malatinec

ABSTRACT

The contents of this article ist the analyse of nitrogen and carbon oxid, which are risen from beech wood during thermal decomposition by temperature 130°C till 270°C. During this thermal decomposition are rising the volatile products as nitrogen and carbon oxid. Certainly there are also another substances in gas. Some of these compounds are toxic and have mutagenically and carcinogenic effects. The concentration of carbon oxid is rising up with increased temperature an nitrogen oxid is increasing simultaneously with the decrease of oxygen concentration.

Key words: nitrogen and carbon oxid, thermal decomposition, beech.

ÚVOD

Drevo bolo odpradáva jednou z najdôležitejších surovín, ktoré človek všestranne využíval a využíva. Dlhú dobu bolo nielen konštrukčným materiálom, ale aj najväčším zdrojom výroby energie a tepla. Výhodou dreva oproti ostatným zdrojom je, že sa jedná o obnoviteľný zdroj.

Pri termickom rozklade dreva je dôležité poznať aj procesy, ktoré pri ňom prebiehajú a závislosti medzi termickým rozkladom dreva a napr. chemickým zložením dreva a zmenami, ktoré pri tom prebiehajú. Horením dreva vznikajú veľké množstvá látok ako napr. oxid uhličitý, oxid uhoľnatý, oxid siričitý, oxid fosforitý, oxid fosforečný, oxid dusnatý, oxid dusičitý, amoniak, kyanovodík, chlór, fosgén, aromatické a polyaromatické uhľovodíky a tak ďalej.

Článok sa zaoberá oxidmi dusíka a uhlíka, ktoré vznikajú pri termickom rozklade bukového dreva pri teplotách 130 až 270°C.

HORENIE DREVA A TERMICKÝ ROZKLAD DREVA

Horenie dreva je chemický proces, pri ktorom plynné produkty vznikajúce počas prvotného rozkladu termolytického rozkladu polysacharidov a lignínu (resp. podľa druhu dreva aj sprievodných látok), reagujú s kyslíkom v exotermických reakciách za uvoľnenia tepelnej i svetelnej energie. Horenie je najintenzívnejšie a súčasne najnebezpečnejšou fázou termickej degradácie [1].

Celý proces horenia dreva z hľadiska postupnosti možno rozdeliť do 4 fáz:

1. ohrev a sušenie dreva
2. *odplyňovanie a termický rozklad dreva*
3. horenie prchavých zložiek
4. bezplameňové horenie pevných zložiek

Vplyvom teploty na drevo dochádza k zmenám v jeho chemickom zložení, čiže k rozkladu jeho hlavných zložiek, k tvorbe prchavých produktov (spodín) a karbónového zvyšku a k zmenám v štruktúre na rôznych úrovniach, v dôsledku čoho sa menia mechanické, fyzikálne a chemické vlastnosti dreva [2]. Množstvo prchavých produktov závisí od pomeru hlavných zložiek a pohybuje sa v rozsahu 70 - 85 % [3].

Na priebeh termooxidačnej reakcie (horenia) vplyva veľké množstvo faktorov, ktoré sa môžu rozdeliť do dvoch základných skupín:

- *primárne faktory*: chemické zloženie a reakcie, fyzikálne a mechanické vlastnosti – priamo súvisia s materiálom (od nich závisí, či materiál bude schopný vstúpiť do reakcie s kyslíkom pri danej teplote prostredia a aký priebeh, rýchlosť a rozsah bude termooxidačná reakcia mať)

Chemické zloženie:

- celulóza: tepelným rozkladom vzniká levoglukózan, ktorý ďalej vytvorí rozličné produkty rozkladu (CO, CO₂, H₂O...), termický rozklad pri 150°C – 350°C
- hemiceľulózy: najmenej odolná zložka (rozklad pri 160°C – 240°C), tepelným rozkladom vzniká 2-furaldehyd a kys. octová
- lignín: najodolnejšia zložka (benzenoidná štruktúra) – termický rozklad pri 200°C až 500°C, rýchlosť tvorenia prchavých produktov je nižšia ako pri celulóze a prispieva k tvorbe uhlia, ktoré redukuje vznik horľavých plynov

Fyzikálne vlastnosti:

- štruktúra dreva: veľkosť otvorov mikro a makrokapilár → transport prchavých produktov z dreva a kyslíka do hmoty
- vlhkosť dreva: so zvyšujúcim obsahom vody v dreve sa zvyšuje odolnosť dreva voči zapáleniu → časť energie sa spotrebuje na odparenie voľnej a chemicky viazanej vody
- hustota: hustejší materiál → väčšia spotreba energie na horenie .

- *sekundárne faktory*: energetický zdroj, konštrukcia, atmosférické vplyvy – opisujú parametre prostredia, v ktorom materiál horí (iba faktor energetického zdroja má priamy vplyv na vznik termooxidačnej reakcie [4 a 5].

Pri pôsobení tepla na drevo prebiehajú 4 reakcie, ktoré majú veľký vplyv na degradáciu lignocelulóзовých materiálov a horenie. Ide o odštiepovanie funkčných skupín, termooxidáciu, dehydratáciu a depolymerizáciu [6].

Odštiepovanie funkčných skupín $-COCH_3$, $-COOH$, $-OCH_3$ polysacharidov pri teplotách 150 – 275 °C, pričom ide hlavne o degradáciu hemicelulózu, za vzniku organických kyselín ako kyseliny octovej a kyseliny mravčej.

Termooxidácia prebieha na uhlíku D-glukopyranózovej jednotky a iných sacharidových jednotkách pri teplotách 150 až 300 °C za vzniku peroxidových ($ROO\bullet$) radikálov, ktorých rozkladom sa tvorí veľký počet nízkomolekulových produktov CO_2 , CO , CH_2O , CH_3CHO a ďalšie [7]. Ich význam spočíva v znížení stupňa polymerizácie a pevnostných vlastností dreva.

Dehydratácia prebieha v teplotnom rozmedzí 180°C až 270°C najmä v amorfných oblastiach celulózy a je spojená s tvorbou dvojitej väzby alebo zosietením štruktúry.

Depolymerizácia predstavuje hlavný rozkladný proces, ktorý prebieha pri teplotách 200°C a viac. Pri hemicelulózach dochádza k štiepeniu glykozidických väzieb, pričom dochádza k uvoľneniu prchavých produktov, hlavne 2-furaldehydu. Ten sa môže rozkladať na ďalšie produkty ako furán a iné. Depolymerizácia celulózy je spojená s tvorbou nehorľavého levoglukošanu, ktorý sa ďalej rozkladá na CO , CO_2 , H_2O . Pri depolymerizácii lignínu dochádza k štiepeniu C–C alkyl – alkylových väzieb a C–O–C alkyl – arylových éterových väzieb a základnými vznikajúcimi plynmi pri rozklade lignínu sú H_2 , CH_4 , CO .

Špecifikom termického rozkladu organických sprievodných látok je, že produkty termického rozkladu obsahujú aj dusíkaté zlúčeniny vo forme primárnych amínov ($R-NH_2$), kyanovodíka (HCN) a oxidov (NO_x) [7 a 8].

PRODUKTY HORENIA – OXIDY

Horením dreva vzniká okrem hlavných produktov horenia oxidu uhličitého CO_2 a vodnej pary i vedľajšie prchavé produkty ako oxid uhoľnatý CO , oxid dusnatý a oxid dusičitý označované ako NO_x a iné. Niektoré z nich majú či už v malom alebo veľkom množstve škodlivý, toxický účinok na ľudský organizmus. Množstvo oxidov je veľmi ovplyvňované teplotou. Pri vyššej teplote sa ich uvoľňuje viac [9].

CO_2 – *oxid uhličitý* – vzniká dokonalým spaľovaním uhľkatých látok. Je to bezfarebný plyn, slabo kyslého zápachu, ťažší ako vzduch. Preto sa hromadí v spodných častiach miestností. Je dobre rozpustný vo vode a ľahko skvapalniteľný plyn, pri rýchлом vyparovaní sa ochladzuje a mení na tuhú látku nazývanú suchý ľad. Tento plyn nie je jedovatý a je produktom metabolizmu živočíchov. Vydychovaný vzduch obsahuje asi 3,5 % CO_2 . Koncentráciu tohto plynu o hodnote 1 % znesie človek bez ďalších následkov. Pri koncentrácii 2 % sa prehľbuje dýchanie. Koncentrácia 5,5 % pri 8 – 10 hodinovom pobyte spôsobuje zvýšenie krvného tlaku a bolesti hlavy. Pri zvýšení koncentrácie na 8 % dochádza k podráždeniu sliznice a dýchacích ciest, kašľu a podráždeniu očí. Vysoký obsah CO_2 je obvykle sprevádzaný zníženým obsahom O_2 vo vzduchu a tak sa stáva príčinou udusenía v dôsledku nedostatku vzduchu [10 a 11].

CO – *oxid uhoľnatý* – tento vzniká pri nedokonalom spaľovaní uhlíka. Táto zlúčenina je medziprodukt pri spaľovaní uhlíka na CO_2 . Je to plyn bez farby a zápachu, prudko jedovatý a ľahší ako vzduch. Je horľavý a v zmesi so vzduchom dáva explozívnu zmes. Na rozdiel od oxidu uhličitého je oxid uhoľnatý vo vode málo rozpustný, ale je lepšie rozpustný v liehu. Otrava týmto plynom sa prejavuje v zrakových a sluchových problémoch, žalúdočnej nevoľnosti, zvracaní. Pri horení dreva obsahuje dym 1 až 3 % CO a pri pomalom horení 10 až 16 %. CO obmedzuje transport O_2 z pľúc do tkanív a dôsledkom toho je

zadusenie. Okrem toho pôsobí aj na centrálnu nervovú sústavu, periférnu nervovú sústavu (poruchy pohybu), zažívací systém a na žľazy s vnútorným vylučovaním, poruchy dýchacích ciest. Koncentrácia 100 ppm (125 mg.m^{-3}) vo vzduchu pri dobe pôsobenia 1 hodiny vyvoláva srdcové potiaže. Dvojnásobná hodnota t.j. 250 mg.m^{-3} môže byť príčinou smrti. Imisný limit CO v ovzduší má hodnotu 10 mg.m^{-3} a emisný limit musí byť do 850 mg.m^{-3} [10 a 12].

NO – *oxid dusnatý* – je produktom zlučovania dusíka a kyslíka pri vysokej teplote. Oxidy dusíka vznikajú z dusíka obsiahnutého v palive, ale aj z dusíka, ktorý obsahuje spaľovací vzduch. Je to bezfarebný plyn, ktorý pri styku so vzduchom ľahko oxiduje na hnedé dymy oxidu dusičitého NO_2 . Jeho pôsobenie sa prejavuje slabosťou, ospalosťou, bolesťami hlavy a mdlobami. Podľa literatúry je 4 – 5 krát menej jedovatý ako CO [10].

NO_2 – *oxid dusičitý* – vzniká oxidáciou NO. Je to nízkovriaca červenohnedá kvapalina s bodom varu 21°C . Je rozpustný vo vode za vzniku kyseliny dusičnej HNO_3 . Jeho hlavný účinok je dráždivý. Čuchovo badateľná koncentrácia je už 5 ppm, po určitej dobe koncentrácia 10 – 20 ppm slabo dráždi a 60 ppm je ihneď zreteľne dráždivá koncentrácia. Pobyt v prostredí s koncentráciou 100 – 150 ppm je síce možný, avšak pre život po dobu 30 až 60 min veľmi nebezpečný. Koncentrácia 300 ppm vyvoláva ihneď silný kašeľ a je krajne nebezpečná. Až po 5 – 72 hodinách sa začína rozvíjať obraz otravy: pokles krvného tlaku, zahusenie krvi, dýchacie ťažkosti, zástava dychu a smrť [10,11 a 12].

Tab. 1 Bezpečné koncentrácie NO_2

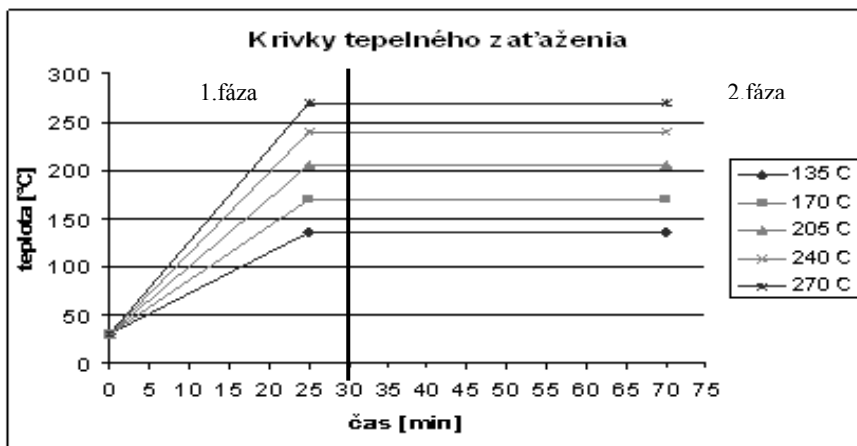
Tab. 1 The safer NO_2 concentration (Orlíková a Štroch, 1999)

Koncentrácia [ppm]	Maximálna doba pobytu [min]
10	60
20	30
25	15

METODIKA

Na prípravu vzoriek sa použilo čerstvé bukové drevo zo skladu dreva v priestoroch vývojových dielní v areáli Technickej univerzity vo Zvolene. Guľatina vo forme výrezov sa spracovala na stolárskej pásovej pile v stolárskej dielni. Výrezy sa vysušili vo vákuovej sušiarňi na vlhkosť $18 \pm 2 \%$ a potom sa z nich pripravili skúšobné telieska v tvare hranolov o rozmeroch $7 \times 10 \times 120 \text{ mm}$.

Každá skúšobná vzorka bola ešte pred zaťažením odvážená na laboratórnych váhach s presnosťou 0,001 g, čím bola stanovená hmotnosť pri určitej vlhkosti a potom jednotlivé súbory (skupiny vzoriek) boli tepelne zaťažované pri inej teplote podľa grafu 1.



Graf 1 Krivky tepelného zaťaženia
Graph 1 Graphics of thermal load

Každý súbor skúšobných vzoriek (pozostával zo štyroch hranolčekov) bol uložený v sklenenej banke, aby sa dymové plyny sústredili v čo najmenšom priestore.

Dĺžka trvania teplotného programu je 70 minút. Prvých 25 minút (1. fáza) teplota v termostate stúpa od počiatkovej (tá bola u všetkých skupín rovnaká a to 30°C) po konečnú teplotu. Požadované koncové teploty sa dosiahli podľa navolených teplotných programov na termostate Chrom 5. Keďže počas 25 minút teplota stúpa na rôzne hodnoty, je potrebné nastaviť rýchlosť stúpania teploty. Ďalších 45 minút (2. fáza) pôsobí na skúšobné vzorky maximálna teplota. Po uplynutí celkovej doby tepelného zaťaženia sa vzorky opäť zväžili na laboratórnych váhach s presnosťou 0,001 g. Rozdiel hmotnosti predstavuje hmotnostný úbytok vzoriek dreva (tab. 7). Súčasne sa vykonal odber plynných produktov.

Odber oxidov pri termickej degradácii dreva sa uskutočnil pomocou prístroja Testo 300M – analyzátorom dymového plynu. Odpočet týchto hodnôt sa uskutočňoval v 0; 7,5; 25; 40; 55 a 70 minúte. Plynné produkty boli do meracích článkov prístroja nasávané pomocou čerpadla vstavaného do prístroja Testo 300M. Na analýzu oxidov sa použili meracie články CO a NO. Pri základnom vybavení prístroj zmeria presne a veľmi rýchlo teplotu spalin a teplotu v miestnosti, O₂, NO_x a CO₂. Na ochranu meracích článkov (CO/NO) pred poškodením sa čerpadlo automaticky vypne pri koncentrácii 5000 ppm CO a 3750 ppm NO. Na ochranu meracích článkov pred skondenzovanými plynmi počas merania je prístroj chránený zachycovačom kondenzátu medzi meracou sondou a meracími článkami v prístroji. Vzniknutý kondenzát sa automaticky odpumpuje preč zo zachytávača kondenzátu pomocou vstavanej hadicovej pumpy. Po každom meraní, pri každej teplote termického zaťaženia sa spalinový analyzátor musel odvetrávať, resp. prečistiť čistým vzduchom. Týmto sa zostatkové dymové plyny zo sondy, hadice a plynových kaziet odstráni a zaručí sa nové presné meranie bez toho, aby bolo ovplyvnené predchádzajúcim.

Odber a analýza oxidov plynov termickej degradácie dreva prebiehala počas celého merania kontinuálne. Sonda s čídlom sa nachádzala vo vzdialenosti cca 1cm nad vzorkami buka aby sa zachytilo čo najväčšie množstvo dymových plynov.

Hodnoty koncentrácie CO, NO a NO_x zaznamenávané v prístroji Testo 300M boli v jednotkách ppm. Prepočet CO, NO a NO_x na µg.l⁻¹ sa uskutočnil podľa vzťahov (1), (2) a (3). Vzťah (4) vyjadruje výpočet CO₂ pomocou iných nameraných hodnôt, pretože prístroj Testo 300M nemeria priamo obsah CO₂.

$$\bullet \quad CO = \frac{21 - O_{2ref}}{(21 - O_2)} \times CO(ppm) \times 1,25 \quad [\mu\text{g.l}^{-1}] \quad (1)$$

$$\bullet \quad NO_x = \frac{21 - O_{2ref}}{(21 - O_2)} \times NO_x(ppm) \times 2,05 \quad [\mu\text{g.l}^{-1}] \quad (2)$$

$$\bullet \quad NO = \frac{21 - O_{2ref}}{(21 - O_2)} \times NO(ppm) \times 1,34 \quad [\mu\text{g.l}^{-1}] \quad (3)$$

$$\bullet \quad CO_2 = \frac{CO_{2max} \times (21\% - O_2\%)}{21\%} \quad [\%] \quad (4)$$

kde: CO , NO a NO_x (ppm) – sú hodnoty namerané spalínovým analyzátorom Testo 300 M,
 21% – množstvo kyslíka v atmosfére,
 O_{2ref} – je referenčný obsah kyslíka v spalinách (prístrojom daný 8 % obj.),
 O_2 – hodnota nameraná spalínovým analyzátorom TESTO 300 M,
 CO_{2max} – maximálna hodnota CO_2 špecifického paliva (pre drevo je rovná 20,3% obj.),
 $1,25$; $1,34$ a $2,05$ – sú konštanty vypočítané podľa vzťahu mólová hmotnosť (CO , NO alebo NO_2 , kde NO_2 je prepočítavané cez NO_x) / 22,414 (číslo 22,414 predstavuje objem 1 mol akéhokoľvek plynu).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky analýzy oxidov plyných produktov CO , NO a NO_x zaznamenal prístroj Testo 300M v jednotkách [ppm]. Ich prepočet na jednotky [$\mu\text{g.l}^{-1}$] sa uskutočnil pomocou vzťahov (1), (2) a (3) a výpočet percentuálneho zastúpenia CO_2 podľa vzťahu (4) v experimentálnej časti.

V tab. 2 až 6 sa nachádzajú hodnoty koncentrácií rôznych oxidov vzniknutých pri termickej degradácii bukového dreva.

Tab. 2 Množstvo oxidov dusíka a uhlíka nameraných v rozmedzí teplôt 30 – 135 °C

Tab. 2 The quantity of nitrogen and carbon oxides measured in temperature range 30 – 135 °C

Čas [min]	0	7,5	15	20	25	30	45	60	70
Ts [°C]	30,00	57,00	83,00	100,10	120,30	127,10	128,30	130,30	130,60
CO [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	162,50
CO ₂ [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10
NO [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	174,20	174,20	174,20	174,20
NO _x [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	266,50	266,50	266,50	266,50
O ₂ [%]	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	20,90	20,90	20,90	20,90

Z tab. 2 je viditeľné, že sa pri teplote 135 °C sú rozdiely v uvoľnenom množstve medzi jednotlivými oxidmi a v priebehu ich uvoľňovania. V I. fáze, teda vo fáze vyhrievania sa žiadne oxidy neuvoľňovali. V II. fáze sa zo vzoriek bukového dreva uvoľňovali najmä oxidy dusíka (NO a NO_x) V konečnom štádiu pôsobenia teploty už

nedošlo k ďalšiemu zvyšovaniu koncentrácií. Nezmenené ostalo aj množstvo CO₂, hoci sa uvoľnilo v oveľa menšom množstve ako oxidy dusíka. Z toho vyplýva, že pri nízkych teplotách termickej degradácie dreva (do 135°C) je vzdušný dusík schopný viazať sa na medziprodukty degradácie a vytvárať tak NO_x a NO zlučiny vo väčšej miere, ako uhlík. Predpokladá sa, že nárast CO na konci je výsledkom začiatku termickej degradácie najmenej tepelne odolnej zložky dreva – hemicelulózy.

Tab. 3 Množstvo oxidov dusíka a uhlíka nameraných v rozmedzí teplôt 30 – 170 °C

Tab. 3 The quantity of nitrogen and carbon oxides measured in temperature range 30 – 170 °C

Čas [min]	0	7,5	15	20	25	30	45	60	70
Ts [°C]	30	60,1	98	120,1	140,3	160,3	167,1	167,2	170,1
CO[μg.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	162,5	325	650	812,5
CO ₂ [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10
NO[μg.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	174,2	174,2	174,2	174,2
NO _x [μg.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	266,5	266,5	266,5	266,5
O ₂ [%]	21	21	21	21	21	21	20,9	20,9	20,9

Pri teplote 170 °C začína prevládať už pri dlhšom pôsobení danej teploty množstvo CO nad NO a NO_x. V I. fáze, teda vo fáze vyhrievania, sa žiadne oxidy neuvoľňovali. V II. fáze sa zo vzoriek bukového dreva uvoľňoval najmä CO. V konečnom štádiu pôsobenia teploty už nedošlo k ďalšiemu zvyšovaniu koncentrácií NO a NO_x. Je predpoklad, že pri tejto teplote a jej dlhodobom pôsobení sa už hemicelulózy degradujú vo väčšej miere a vznikajú tak najmä zlučiny CO.

Tab. 4 Množstvo oxidov dusíka a uhlíka nameraných v rozmedzí teplôt 30 – 205 °C

Tab. 4 The quantity of nitrogen and carbon oxides measured in temperature range 30 – 205 °C

Čas [min]	0	7,5	15	20	25	30	45	60	70
Ts [°C]	30	76,30	127	162,70	191,70	199,10	201,90	203,10	204
CO[μg.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8450,00	9262,50	10237,50
CO ₂ [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10
NO[μg.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	348,40	348,40	348,40
NO _x [μg.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	533,00	533,00	533,00
O ₂ [%]	21	21	21	21	21	21	20,9	20,9	20,9

Pri teplote tepelného zaťažovania 205 °C sa hemicelulózy nachádzajú v pokročilom štádiu termickej degradácie, čo sa pravdepodobne prejavilo na veľkom zvýšení koncentrácie CO. Došlo k veľmi výraznému nárastu koncentrácií oxidov CO oproti koncentráciám NO a NO_x. Predpokladá sa, že súčasne s hemicelulózami sa degraduje aj celulózová zložka (ako ďalší zdroj uhlíka), i keď nie tak intenzívne ako hemicelulózová. Koncentrácia NO a NO_x rástla pri súčasnom poklese kyslíka, čo len potvrdzuje fakt, že sa kyslík viaže na dusík a tým sa spotrebúva. Ako aj pri predchádzajúcich teplotných zaťaženiach sa nezmenilo množstvo CO₂, a dosiahlo rovnaké hodnoty.

Tab. 5 Množstvo oxidov dusíka a uhlíka nameraných v rozmedzí teplôt 30 – 240 °C**Tab. 5 The quantity of nitrogen and carbon oxides measured in temperature range 30 – 240 °C**

Čas [min]	0	7,5	15	20	25	30	45	60	70
Ts [°C]	30	90,70	157	202,40	225,40	231,40	235,50	237,20	238,20
CO[$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23075,00	68575,00	40625,00	41843,75
CO ₂ [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,19	0,19
NO[$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	348,40	1045,20	783,90	783,90
NO _x [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	533,00	1865,50	1332,50	1332,50
O ₂ [%]	21	21	21	21	21	20,9	20,8	20,8	20,8

Koncentrácie oxidov dusíka a uhlíka pri teplote 240 °C, ako to vyplýva z tab. 5, sú oproti predchádzajúcim teplotným zaťaženiám mnohonásobne väčšie. Rýchlosť termického rozkladu je teda niekoľkonásobne vyššia a uvoľňovanie CO je rýchlejšie. Hemicelulózy sú už úplne rozložené a čiastočne aj celulóza, u ktorej rýchlosť degradácie teplom sa neustále v II. fáze tepelného pôsobenia zvyšuje. K doterajšej degradácii hemicelulóz a celulózy sa pridal aj lignín- ďalší zdroj uhlíka, z ktorého tak mohlo vznikáť ešte viac CO. Rôzni autori uvádzajú 200°C ako teplotu, kedy sa začína termická degradácia lignínu. Výrazný prírastok koncentrácie CO to potvrdzuje. Koncentrácia NO a NO_x v porovnaní s koncentráciou CO je nízka. Pri termickej degradácii lignínu dochádza k hromadnému uvoľňovaniu radikálov uhlíka a tým k vzniku množstva uhlíkových nízkomolekulových produktov. Množstvo dusíka vo vzduchu je ale stále konštantné a okrem toho reakcie radikálov uhlíka znižujú dusíku šancu na naviazanie sa. Preto vzniká oveľa menšie množstvo zlúčenín NO a NO_x ako zlúčenín CO Množstvo CO₂ stúpa so súčasným poklesom O₂.

Tab. 6 Množstvo oxidov dusíka a uhlíka nameraných v rozmedzí teplôt 30 – 270 °C**Tab. 6 The quantity of nitrogen and carbon oxides measured in temperature range 30 – 270 °C**

Čas [min]	0	7,5	15	20	25	30	45	60	70
Ts [°C]	30	89	157,60	203,60	247,20	259,20	264,30	265,60	267,30
CO[$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	7637,50	26893,75	44646,88	35750,00	26325,00
CO ₂ [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,19	0,39	0,39	0,48
NO[$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	87,10	1045,20	740,35	522,60
NO _x [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	133,25	1465,75	1199,25	852,80
O ₂ [%]	21	21	21	21	20,9	20,8	20,6	20,6	20,5

Pri teplote 270 °C sa dosahovali najvyššie hodnoty CO, CO₂, NO aj NO_x. Termická degradácia bola vysoko intenzívna, pričom rozložila úplne celulózu a rozložila čiastočne aj makromolekulu lignínu, ktorá pri takejto teplote je teplom degradovaná a mohla byť zdrojom vzniku CO. S ďalším narastaním času sa koncentrácia CO znižovala. Možno to vysvetliť tak, že väčšina dostupného uhlíka sa už degradovala a teda CO vzniká čoraz menej. Koncentrácia NO a NO_x je napodiv pri najvyššej teplote tepelného zaťažovania nižšia ako u predchádzajúcej teploty, čo je podobne ako pri CO spôsobené klesajúcim obsahom O₂. Nízka hodnota kyslíka sa samozrejme odrazila vo výpočtoch s výsledkami s nižšími číselnými hodnotami ako pri teplote 240 °C. Množstvo CO₂ stúpa so súčasným poklesom O₂.

Tab. 7 Hmotnostný úbytok vzoriek bukového dreva**Tab. 7 Mass decrease of beech wood**

Teplota [°C]	135 °C	170 °C	205 °C	240 °C	270 °C
Hmotnostný úbytok [g]	1,248	1,552	2,192	4,343	6,824

ZÁVER

Pri horení dreva vzniká široký sortiment toxických látok, ktoré spôsobujú otravu ľudského organizmu. Preto je dôležité poznať takéto látky a vedieť pri akej teplote a v akom množstve vznikajú. Tento článok sa zaoberá prchavými produktmi (oxidy uhlíka a dusíka) termického rozkladu bukového dreva a stanovením ich koncentrácie v závislosti na teplote termického rozkladu. Oxidy sa analyzovali na analyzátore spalín Testo 300M.

So zvyšovaním teploty sa zvyšovala koncentrácia oxidov, čo je spôsobené termickým rozkladom hlavných zložiek dreva (hemicelulózy, celulóza a lignín) a poklesom obsahu kyslíka. Nárast CO je najmä pozorovateľný pri dlhodobjšom termickom zaťažení vzoriek. Koncentrácia oxidov uhlíka začala prevyšovať koncentráciu oxidov dusíka od 170 °C. Termická degradácia napodobňovala nedokonalé spaľovanie a prebiehala v prostredí s nedostatočným prístupom vzduchu. Preto sa dosiahli aj vyššie hodnoty oxidu uhoľnatého ako oxidu uhličitého. Pre človeka smrteľná koncentrácia 7000 μl^{-1} bola dosiahnutá pri teplote 205 °C. Smrteľná koncentrácia 300 ppm pre NO a NO_x nebola prekročená. Dosiahli sa koncentrácie 22 a 24 ppm pri teplote 270 °C dlhodobjším pôsobením. Tieto koncentrácie spôsobujú slabé dráždenie.

LITERATÚRA

1. REINPRECHT, L.: Procesy degradácie dreva. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1996, 150 s. ISBN 80-228-0662-5
2. KAČÍK, F.: Vplyv teploty a vlhkosti na zmeny sacharidov dreva. 4/1197/A. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1997, 69 s
3. GREXA, O.: Určovanie parametrov horľavosti materiálov na kónickom kalorimetri podľa ISO 5660. In: Drevo. Roč. 49, č. 11 (1994), s. 228-230
4. KORYTÁROVÁ, O., OSVALD, A.: Zmeny vybraných ihličnatých drevín spôsobené vysokými teplotami. Zvolen : Technická univerzita Zvolen, 200, 97 s. ISBN 80-228-0970-5
5. HORSKÝ, D., OSVALD, A.: Laboratórne testovacie metódy horenia dreva. 2/1983, Zvolen VŠLD Zvolen, s. 32 – 34 ISBN 85-1370-83
6. HORSKÝ, D., DOLEŽAJ, J., REISER, V.: Ochrana dreva proti horeniu. Zborník z konferencie „Chemické využitie fytohmoty“, Tajov, 7.-8.6. 1983. Dom techniky ČSVTS, Žilina, 1984. s. 68 – 79
7. BUČKO, J.: Hydrolyzálne procesy. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1996. 116 s. ISBN 80-228-0462-2
8. KAČÍK, F. – GIERTLOVÁ, Z. – MARKOVÁ, I. – OSVALD, A. – ČUNDERLÍK, L.: Vplyv horenia na chemické a mikroskopické zmeny smrekového dreva. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2001, 85 s., ISBN 80-228-1034-7
9. BUBENÍKOVÁ, T.: Analýza prchavých degradačných produktov vznikajúcich pri tepelnom zaťažení smrekového dreva, časť I.: analýza NO_x a CO. In: Vybrané procesy pri spracovaní dreva [elektronický zdroj] : VI. medzinárodné sympóziu. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2005. [CD ROM]. s. 21-25. ISBN 80-228-1484-9
10. ORLÍKOVÁ, K., ŠTROCH, P.: Chemie procesů hoření. Ostrava : Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství Ostrava, 1990, 87 s., ISBN 80-86111-39-3

11. MACHNÍKOVÁ, E., KOUTSKÝ, M., HRDLIČKA, F., VOŠTA, J. : Spaľovanie biomasy v krbových kamnech – účinnosť a emisie. In: Chemické listy 97. Praha. 2003. s. 171 – 178. ISSN 0009-2770
12. DZURENDA, L. : Spaľovanie dreva a kôry. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2005. 124 s. ISBN 80-228-1555-1

ZUSSAMENFASSUNG

Bei der Holzverbernung entsteht ein breites Sortiment von toxischen Substanzen, die Vergiftung von menschlichen Organismus zufügen. Deshalb ist sehr wichtig, das wir diese Substanzen erkennen und wissen bei welchen Temperaturen und in wie grossen Mengen sie freigesetzt werden.

Dieser Artikel analysiert fluchtige Produkte (Stickoxide und Kohlenstoffoxide), die bei der thermischen Belastung von Buchehholz entstehen. Diese Oxiden wurden mit hilfe des Geräts TESTO 300M ausgewertet.

Mit der aufsteigender Temperatur hat sich auch der Gehalt von den Oxiden erhöht, was mit dem thermischen Zerfall der Hauptbestandteile (Hemizellulose, Zellulose und Lignin) und mit der Senkung des Sauerstoffgehalts verursacht ist. Das Wachsen des CO ist merkbar besonders bei der langzeitigen thermischen Belastung der Buchenholzprobe. Der Kohlenstoffoxidengehalt überrägt den Stickoxidengehalt bei 170 °C. Die thermische Degradation hat eine unvollkommene Verbrennung simuliert und ist im der Umgebung mit dem unzureichenden Luftgehalt verlaufen. Deshalb wurden grösseren Gehalte von Kohlenmonoxiden wie Kohlendioxid erzielt. Die für den Mensch tödliche Konzentration 7000 μl^{-1} wurde bei Temperatur 205 °C erreicht. Die tödliche Stickoxiden Konzentration 300 ppm wurde nicht erreicht. Es wurden Konzentrationen 22 bis 24 ppm bei langzeitigen Wirkung von Temperatur 270 °C erreicht. Diese Konzentrationen verursachen schwaches Reizung.

Pod'akovanie

Pod'akovanie za podporu grantovej agentúry VEGA grant VEGA 1/3513/06

Adresa autora:

Ing. Marek Malatinec
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
gomco@pobox.sk