

CERCETĂRI PRIVIND CAPTAREA EMISIILOR ȘI IMPACTUL ACESTORA ASUPRA APELOR DE SUPRAFAȚĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGENERIE CIVILĂ
de către

Ing. Oliver Christian Pfann

Conducător științific:

Referenți științific:

prof.univ.dr.ing. Gheorghe Crețu

prof.univ.dr.ing. Ion Giurma

prof.univ.dr.ing. Iacob Borza

prof.univ.dr.ing. Georgeta Burtică

Ziua susținerii tezei: 19.10.201

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2012

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de hidrotehnică al Universității „Politehnica” din Timișoara.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat prof. dr-ing. Gheorghe Crețu. Această lucrare nu ar fi posibilă fără suportul intensiv și îndrumarea științifică ale domniei sale. Prof. Dr-Ing Crețu a facilitat abordarea interdisciplinară a acestei lucrări prin numeroasele contacte pe care le întreține cu celelalte specializări din afara hidrotehnicii.

Aș dori să îi mulțumesc doamnei Prof.Dr-Ing. Burtică pentru sprijinul pe care mi l-a oferit în domeniul chimic și pentru sugestiile referitoare la prezentarea rezultatelor.

Doamnei Dr. Bădăluță Minda Codruța și doamnei Alexoiaie Laura le mulțumesc pentru sprijinul pe care mi l-au acordat în a înțelege și a aplica birocrația.

Domnului Pană îi mulțumesc pentru că a înlesnit prelevarea probelor în cadrul combinatului chimic Oltchim și pentru că mi-a pus la dispoziție rezultatele măsurătorilor existente la Oltchim SA.

Doamnei Oana Vădineanu îi mulțumesc pentru răbdarea și sprijinul oferit în a transpune prezenta teză cât mai corect în limba română.

Pfann, Oliver Christian

**CERCETĂRI PRIVIND CAPTAREA EMISIILOR ȘI IMPACTUL
ACESTORA ASUPRA APELOR DE SUPRAFAȚĂ**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 5, Nr. 98, Editura Politehnica,
2012, 128 pagini, 50 figuri, 8 tabele.

ISSN: 1842-581X

ISBN: 978-606-554-546-5

Cuvinte cheie:

VOC, aldehide, Denuder, dispozitiv de difuziune, Olt, Oltchim,
cetone, oxo-alcool,

Rezumat:

Aldehidele sunt o grupă importantă de substanțe din cadrul grupei compușilor organici volatili. Datorită potențialului lor cancerigen multe țări europene au legiferat valori limită pentru concentrația acestora din aer. Aldehidele sunt solubile în apă, însă nu se cunosc multe date despre transformările pe care acestea le suferă în apă. Odată cu studiul de caz Oltchim / Olt s-au putut înregistra concentrații de aldehide în apele de suprafață. Oltchim deține în Rm. Vâlcea o instalație de producție oxo-alcool și emite cantități considerabile de aldehide. Am înregistrat concentrații de aldehide în canalul de deversare a apei reziduale. Pentru a putea face o corelare directă între emisii și concentrațiile de aldehide din apă, am conceput un nou sistem de prelevare probe pentru aldehide, pe baza unui dispozitiv de difuziune. Acest sistem permite măsurători mult mai exacte decât s-au efectuat până în prezent cu ajutorul sistemelor convenționale din Oltchim.

Cuprins

Lista de tabele.....	1
Lista de figuri	2
1. Introducere	4
2. Stadiul actual de cercetare	6
3. Aldehidele – componente relevante ale grupei compușilor volatili organici ..	9
3.1. Prezența și originea aldehydelor	10
3.2. Procese în atmosferă	12
3.3. Toxicitatea aldehydelor alifatice	15
4. Structura aparatului de prelevare probe	18
4.1. Sonda de prelevare probe	21
4.2. Ciclonul	25
4.3. Uscătorul	28
4.4. Suportul filtrului	34
4.5. Caseta	35
4.6. Unitatea de comandă și reglaj	36
4.7. Dispozitivul de adsorbție	38
4.7.1. Teoria sorpției	39
4.7.2. Implementare tehnică.....	42
5. Dispozitiv de difuziune - denuderul	47
5.1. Principiile de bază ale separării prin difuziune	47
5.2. Aplicare practică	52
5.3. Evaluarea denuderului	53
6. Studiu de caz: Oltchim/Olt	55
6.1. Oltchim S.A.	55
6.2. Râul Olt	56
6.3. Producția de oxo-alcool	57
7. Programul experimental	59
7.1. Rezultate obținute în urma măsurătorilor înaintea repunerii în funcțiune a instalației de producției de alcool	59
7.2. Sistemul de măsurare existent în combinatul chimic.....	60
7.3. Metoda de măsură existentă în combinatul chimic pentru aldehide	61
7.3.1. Principiul metodei de încercare	61
7.3.2. Documente de referință	61
7.3.3. Resurse materiale	61
7.3.4. Mod de lucru	62
7.4. Măsurători efectuate după repunerea în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool	63
7.4.1. Măsurarea aldehydelor în râul Olt	63
7.4.2. Măsurători în canalul de deversare al combinatului chimic Oltchim SA.....	63
7.4.3. Măsurători efectuate cu noul sistem de prelevare probe	64
8. Rezultatele măsurătorilor	67
8.1. Contaminarea cu substanțe poluante a canalului de deversare rezultată din măsurătorile existente la Oltchim	67
8.2. Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru poluarea cu aldehide a râului Olt înaintea repunerii în funcțiune a instalației de producție oxo- alcool.....	69

8.3.	Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru poluarea cu aldehide a râului Olt după repunerea în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool	69
8.4.	Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru poluarea cu aldehide în canalul de deversare după repunerea în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool	69
8.5.	Măsurarea poluării cu aldehide după respectiv în timpul repunerii în funcțiune a instalațiilor de la Oltchim SA.....	71
8.5.1.	Măsurarea poluării cu aldehide cu ajutorul sistemele existente de prelevare probe din producția de oxo-alcool	71
8.5.2.	Măsurarea poluării cu ajutorul noului sistem de prelevare probe.....	73
9.	Concluzii	76
9.1.	Comparația măsurătorilor de aldehide emise de Oltchim cu ajutorul noului procedeu de prelevare probe	76
9.2.	Evaluarea în ansamblu a emisiilor de aldehide din Oltchim SA.....	79
9.3.	Conținutul de aldehide din râul Olt.....	79
9.4.	Concentrația de aldehide în canalul de deversare a apelor reziduale din Oltchim SA.....	80
9.5.	Influențele meteorologice asupra măsurătorilor	80
9.6.	Strategii pentru evitarea emisiilor de aldehide	83
9.7.	Perspectivă pentru dezvoltarea și cercetarea viitoare.....	83
10.	Contribuția proprie	86
Anexe	89
A1	Centralizare a măsurătorilor poluării existente la Oltchim	89
A2	Centralizare a măsurătorilor emisiilor existente la Oltchim.....	91
A3	Rezultate generale ale măsurătorilor de substanțe poluante la Oltchim. Toate valorile sunt valori medii / lună.	96
A4	Rezultate ale măsurătorilor de aldehide în aer din cadrul măsurătorilor existente la Oltchim.....	97
A5	Comparație între rezultatelor măsurătorilor de aldehide din aer, efectuate cu ajutorul noului sistem de prelevare probe, și măsurătorile existente la Oltchim (coloana OXO LP Comprimate Gaz Sinteză). Toate măsurătorile au fost efectuate la punctul de măsurare OXO LP.	101
A6	Devieri procentuale ale valorilor măsurate pentru aldehide în aer rezultate în urma măsurătorilor cu noul sistem de prelevare probe, comparativ cu procedeul existent la Oltchim, cu și fără utilizarea uscătorului de gaz.	105
A7	Rezultatele măsurătorilor de aldehide din canalul de deversare a apei reziduale Oltchim.	111
A8	Viteza vântului măsurată în timpul prelevării de probe pentru aldehide din instalația de producție oxo-alcool.....	112
A9	Rezultate ale măsurătorilor pentru viteza vântului în instalație de producție oxo-alcool, aldehide în aer și aldehide în canalul de deversare a apei reziduale Oltchim.	113
Bibliografie	116

Lista de tabele:

Tab. 3.1:	Caracteristicile fizice ale aldehydelor	11
Tab. 3.2:	Emisii de aldehide eliberate în timpul arderilor [J. Kolar, 1975].....	12
Tab. 3.3:	Surse de emisii pentru aldehide alifatice.....	13
Tab. 3.4:	Valori de concentrație maximă la locul de muncă (MAK) pentru aldehyde	16
Tab. 3.5:	Impactul formaldehidei asupra omului și a animalelor	17
Tab. 4.1:	Caracteristicile fizice ale diversilor adsorbenți [A. Mersmann, 1980] ..	42
Tab. 7.3:	Soluție absorbantă.....	65
Tab. 8.1:	Rezultatul măsurătorilor de contaminare cu aldehide în jurul instalației de producție oxo-alcool	74

Lista de figuri:

Fig. 2.1:	Test absorbție a substanțelor poluante într-o soluție [M. Mai, M. Struschka, G. Baumbach, 1990]	7
Fig. 2.2:	Comparație a procedurilor de măsurare a aldehydelor utilizând MBTH, pararosanilină și acid cromotropic în timpul combustiei cu gaz lichid. [G. Baumbach, 1983]	8
Fig. 2.3:	Sistem de prelevare de probe al firmei Monsanto Research Corporation pentru detectarea concentrației de aldehide în gazele reziduale obținute în urma combustiei	9
Fig. 3.1:	Cantitatea emisiilor de aldehide în funcție de conținutul de hidrocarburi aromatice al combustibilului [M. F. Fracchia, F. J. Schuette, P. K. Mueller, 1967]	12
Fig. 3.2:	Emisii de aldehide pe parcursul unui an în Essen [J. Kolar, 1975].....	15
Fig. 3.3:	Emisii de aldehide pe parcursul unei zile în Berlin și Los Angeles [P. Kirschmer, 1992].....	15
Fig. 4.1:	Structura schematică a aparatului de prelevare probe	20
Fig. 4.2:	Structura sondei	23
Fig. 4.3:	Specificații ale sondei de prelevare probe	25
Fig. 4.4:	Planul structurii cicloului [A. Mersmann, 1993]	26
Fig. 4.5:	Parcursul fluxului într-un ciclon [VDI, 1992]	27
Fig. 4.6:	Curba gradului de separare fracționară a unui ciclon [A. Mersmann, 1993]	29
Fig. 4.7:	Acumulare de aldehide în denuderul simplu, în funcție de umiditatea din aer [G. Kallinger, 1994].....	30
Fig. 4.8:	Uscătorul de difuziune [Perma Pure, 2011]	31
Fig. 4.9:	Membrană-Nafion [Ansyco, 2008]	31
Fig. 4.10:	Influența temperaturii asupra uscării în condițiile unui punct de rouă de intrare crescător [Ansyco, 2008].....	33
Fig. 4.11:	Reducția de apă în directă legătură cu durata de expunere a probelor în tub [Ansyco, 2008]	33
Fig. 4.12:	Structura suportului de filtru	36
Fig. 4.13:	Procesul progresiv de adsorbție într-o coloană [A. Mersmann, 1980] .	42
Fig. 4.14:	Diverse forme de izoterme de adsorbție.....	43
Fig. 4.15:	Căldura de adsorbție diferențială a etilenei față de cărbunele activ, în funcție de încărcare	44
Fig. 4.16:	Curba de scindare a dispozitivului de adsorbție	45
Fig. 4.17:	Structura adsorberului.....	46
Fig. 5.1:	Difuziunea particulelor către pereți în timpul curgerii printr-un canal [D. Klockow, 1987; R. Nießner, 1987].....	49
Fig. 5.2:	Separarea particulelor într-un tub orizontal în funcție de mărimea particulelor [M. Malejczyk, 1987]	51
Fig. 5.3:	Valori pentru A în funcție de k	53
Fig. 5.4:	Valori pentru α în funcție de k.....	53
Fig. 5.5:	Denuder inelar cvadruplu	54
Fig. 6.1:	Ponderea produselor în total vânzări.....	57
Fig. 6.2:	Olt.....	59
Fig. 7.1:	Locații de prelevare probe pe râul Olt	62
Fig. 10.1:	Confirmare din Oltchim SA	88

Fig. 7.2:	Schema canalul de deversare	67
Fig. 7.3:	Instalația de oxo alcool de la Oltchim.....	68
Fig. 7.4:	Fixarea sondei de prelevare probe.....	69
Fig. 8.1:	Substanțe poluante din camera de amestec: Valoare pH și conținut de amoniac NH_4^+ [în mg/l] în 2010.....	70
Fig. 8.2:	Substanțe poluante în camera de amestec: Conținut de clor, calciu și substanțe solide în [mg/l] în 2010.....	71
Fig. 8.3:	Substanțe poluante din camera de amestec: conținut de cianidă, mercur și crom în [mg/l] în 2010	71
Fig. 8.4:	Contaminarea cu aldehide a canalului de deversare în luna iunie 2011 [μg/l].....	73
Fig. 8.5:	Contaminarea cu aldehide a canalului de deversare în luna iulie 2011 [μg/l].....	73
Fig. 8.6:	Concentrație de aldehide măsurată în luna mai 2011 [mg/m ³].....	75
Fig. 8.7:	Concentrație de aldehide măsurată în luna iunie 2011 [mg/m ³].....	75
Fig. 8.8:	Concentrație de aldehide măsurată în luna iulie 2011 [mg/m ³].....	76
Fig. 8.9:	Valori de aldehide măsurate în mai 2011 [mg/m ³].....	77
Fig. 8.10:	Valori de aldehide măsurate în iunie 2011 [mg/m ³].....	78
Fig. 8.11:	Valori de aldehide măsurate în iulie 2011 [mg/m ³].....	79
Fig. 9.1:	Comparație a rezultatelor măsurătorilor de aldehide în luna mai [mg/m ³].....	81
Fig. 9.2:	Comparație a rezultatelor măsurătorilor de aldehide în luna iunie [mg/m ³].....	82
Fig. 9.3:	Comparație a rezultatelor măsurătorilor de aldehide în luna iulie [mg/m ³].....	83
Fig. 9.4:	Comparație între viteza vântului și concentrațiile de aldehide măsurate	86
Fig. 9.5 :	Dovada concentrației de aldehide în canalul de deversare a apelor reziduale al Oltchim	87

1. INTRODUCERE

Odată cu industrializarea a crescut și cantitatea de contaminare antropogenă. În același timp, însă, populația din România devine tot mai conștientă de mediul înconjurător și solicită un control tot mai riguros al factorilor poluanți și al impactului pe care îl au asupra mediului înconjurător și apelor. Până în prezent autoritățile s-au concentrat asupra pe emisiilor de praf, sulf și protoxid de azot. Însă grupa de compuși organici volatili a început să capete tot mai multă atenție. Emisiile acestor compuși sunt, din punct de vedere al masei, foarte mici, dar au o influență majoră asupra multor procese chimice din atmosferă și ape.

Aldehidele alifatiche volatile cu lanțuri scurte aparțin și ele grupei compușilor organici volatili. Aceste substanțe sunt, datorită polarității lor, ușor solubile în apă, dar sunt și adsorbite de particule. Reacțiile chimice ale acestor compuși sunt foarte dificil de captat în matricea complexă a aerului, norilor, picăturilor de ploaie și apei, drept urmare trebuie urmărite mai întâi emisiile primare. În acest scop trebuie să existe tehnici eficiente de prelevare de probe și de analiză. Pentru aldehide se utilizează tehnica de măsură pe principiul de adsorbție în lichid, care este destul de dificil de operat și deține și o sensibilitate la alte substanțe.

Aldehidele afectează căile respiratorii iar cercetătorii suspectează de ceva vreme că sunt cancerigene. În numeroase țări europene există reglementări pe plan național, care prevăd valorile limită la care omul poate fi expus, așa cum este spre exemplu cazul în Germania și Franța. În plus există directive individuale pentru captarea aldehydelor din emisii. Până în prezent nu există însă un standard internațional obligatoriu pentru măsurarea valorilor aldehydelor, nici pentru emisii, nici pentru expunerea în mediul înconjurător sau la locul de muncă. În România nu există încă prevederi legale sau directive cu privire la poluarea admisă în aer sau ape de suprafață.

Analiza aldehydelor este relativ simplă, pentru captarea aldehydelor din emisii însă, atât sub formă gazoasă cât și lichidă, lipsesc mijloacele corespunzătoare de prelevare probe. De asemenea nu există informații suficiente referitoare la modul în care aceste emisii ajung odată cu precipitațiile în mediul înconjurător, în special în apele de suprafață.

Ținând cont de importanța compușilor organici volatili asupra sănătății și mediului înconjurător este imperios necesar să se conceapă un studiu de ansamblu asupra influenței pe care o are industria și traficul în expunerea acestui grupe de produse. Înainte de a se putea efectua analizele însă este nevoie de sisteme de prelevare probe performante.

Pentru măsuratori legate de poluare gazoasă se utilizează în ultimul timp dispozitivul de difuziune (engl. Denuder). Sistemul este conceput în așa fel, încât gazele, care curg laminar prin dispozitiv, datorită coeficientului lor mare de difuziune, difuzează mai rapid pe diagonala fluxului decât particulele solide. Dacă se acoperă pereții aparatului de prelevare probe cu un strat, astfel încât analitul să adsorbă selectiv, se pot separa substanțele neadsorbite sau cele dizolvate.

Oltchim deține la Râmnicu Vâlcea cea mai mare instalație de producție chimică. Aici se produc în principal produse chimice din familia clorului, precum PVC și pesticide. Întreaga regiune, precum și râul Olt, sunt expuse unei contaminări considerabile cu diverse substanțe poluante. Pentru captarea emisiilor din atmosferă și a substanțelor poluante din râu s-a conceput un întreg sistem de analize. Substanțele organice sunt captate până în prezent în proporție nesatisfăcătoare. Pentru că la Oltchim funcționează o instalație de producție de oxo-alcool, cantitatea

de aldehide eliberate probabil este considerabilă, dar în prezent se măsoară doar emisiile de butiraldehidă. Ce se întâmplă mai departe cu aceste aldehide, nu se mai înregistrează nici unde. Din acest motiv este acesta un studiu de caz ideal deoarece studiile propuse se referă la stabilirea unor interdependențe dintre emisiile provenite de la combinatul Oltchim și râul Olt, unde se deversează apele reziduale ale acestuia.

Datorită crizei economice, marea parte a instalațiilor din combinatul Oltchim au fost oprite în perioada noiembrie 2008 – mai 2011, inclusiv instalația de producție de oxo-alcool. Descompunerea compușilor organici volatili se produce în timp relativ scurt, astfel încât putem pleca de la premisa, că, după doi ani fără emisii ale instalațiilor industriale, componentele poluante aferente acestor emisii s-au descompus în totalitate. În urma redresării economice, instalațiile de producție au fost repornite succesiv. Astfel a existat șansa unică de a face legătura directă între emisiile provenite din instalații și conținutul de substanțe poluante din râul Olt. Odată cu această procedură s-a determinat durata necesară din momentul emisiei gazelor reziduale până în momentul detectării aldehidelor în râul Olt. În acest caz, influența factorilor meteo este una dominantă.

Pentru a demonstra legătura dintre emisiile de compuși organici volatili, prin exemplul aldehidelor, și infiltrarea acestora în râul Olt, a fost conceput un sistem corespunzător de prelevare probe din emisii. Denuderele sunt utilizate de ani buni pentru măsurarea substanțelor poluante. Utilizarea lor pentru emisii de gaze reziduale este însă ceva mai dificilă, deoarece valorile de umiditate fluctuante, temperaturile înalte și particulele pot da rezultate eronate. În primă fază s-a construit un sistem de prelevare probe bazat pe principiul denuderului, care poate fi utilizat la temperaturi între 5 – 130 °C. Astfel, toate avantajele denuderului, precum o separare selectivă, analiză facilă și valori limită ușor de depistat, sunt disponibile acum și pentru măsurarea emisiilor. Sistemul de prelevare probe poate fi utilizat și în condiții corozive iar depistarea aldehidelor se poate efectua separat în funcție de particule și emisii în stare gazoasă. Spre deosebire de sistemele de prelevare probe existente s-a obținut astfel o îmbunătățire semnificativă a îmbogățirii aldehidelor și astfel a scăzut considerabil valoarea limită la care se pot depista aceste substanțe.

Sarcina principală este de a adapta condițiile din timpul măsurătorilor efectuate asupra aerului poluat, la cele ale gazului rezidual. Temperatura ridicată și conținutul ridicat de particule în gazul rezidual sunt cei mai problematici factori pentru separare. În plus, aparatul este ușor de transportat și robust, pentru a putea preleva probe de gaze reziduale la gura de revizie a coșului. În râul Olt se determină dacă se pot găsi deja aldehide în porțiunea de râu care curge prin orașul Râmnicu Vâlcea. În acest scop se prelevă probe din Olt la intrarea și la ieșirea din oraș. Aceeași analiză a fost efectuată și pentru porțiunea de râu din dreptul combinatului, care se găsește la aprox. 5 km în aval. Pentru prelevarea de probe din râu s-a utilizat aceleași denudere. În baza rezultatelor se vor consemna ulterior propuneri pentru reducerea/evitarea acestor emisii.

Cercetarea propusă în teză se adresează necesităților actuale de a realiza o monitorizare oportună a poluanților organici din ape reziduale prin dezvoltarea unor metode de analiză performantă.

Studiile de cercetare care constituie obiectul prezentei teze de doctorat au avut ca premiză necesitatea îmbunătățirii managementului de mediu și în special al resurselor de apă, prin aducerea unor contribuții importante la monitorizarea calității apei.

2. STADIUL ACTUAL DE CERCETARE

Sistemele de prelevare probe existente funcționează de regulă pe principiul fazei de colectare lichidă. Acest procedeu are avantajul, că probele colectate în mediu chimic umed se pot depozita o perioadă mai îndelungată decât cele colectate în mediu chimic gazos. În plus, vaporul de apă condensat poate fi de asemenea preluat în faza lichidă. Aceste probe se analizează prin fotometrie. Faza de colectare lichidă se bazează fie pe un solvent de adsorbție, fie un reactiv specific. În cazul solvenților se conduce o parte din fluxul gazelor reziduale printr-un recipient de spălare, în care adsorbentul are funcția de a curăța componentele gazului măsurat. Conectarea în serie a mai multor recipiente de spălare îmbunătățește separarea particulelor. Factorii importanți care influențează această separare sunt presiunea vaporilor de solvent și cea a vaporilor de gaz, deoarece vaporii de solvent pot elimina părți din componenta dorită a gazului măsurat [D. Klockow, 1987]. Separarea poate fi în consecință îmbunătățită prin răcire. În principiu aparatura este concepută similar și în cazul agenților chimici reactivi. Dacă produsul reacției este mai puțin volatil decât componenta gazului măsurat, rezultă o capacitate foarte bună de depozitare a probelor prelevate. Perioada de contact dintre gaz și lichid poate fi foarte scurtă, deoarece reacția se petrece de regulă foarte rapid. Se vor prezenta pe scurt procedeele în mediu chimic umed cele mai obișnuite.

a) Una dintre metodele care utilizează agenți chimici reactivi specifici este și procedeu descris în directiva germană VDI 3484 [VDI, 1979], cu sulfat de pararosanilină.

Procedeu se bazează pe formarea unei substanțe roșii din pararosanilină, dioxid de sulf și formaldehidă. Prelevarea probei se efectuează printr-o sondă încălzită, prevăzută cu filtre de praf, pentru a evita condensare vaporilor de apă. Dispozitivul de colectare atașat (fig. 2.1) este format dintr-un recipient de spălare din frită montat după conducta încălzită de gaz, care conține apă, respectiv tetraclorură de carbon, în cazul prezenței dioxidului de sulf. Recipientul de spălare se răcește pentru a evita încălzirea în urma intrării gazului rezidual. Recipientele de spălare conectate ulterior au doar rolul de a proteja gazometrul și pompa de apă de coroziune.

Această metodă implică o sensibilitate crescută față de SO_2 , care distruge complexul de culoare și simulează astfel un conținut de aldehide scăzut. De aceea nu se recomandă această metodă pentru măsurarea emisiilor din gazele rezultate în urma arderii carburanților pe bază de sulf. Se poate însă utiliza în cazul gazelor reziduale din combustii de gaz și lemn sau în cazul celor provenite din motoare Otto.

b) Un alt principiu chimic umed este metoda MBTH. Conform acestei metode, descrise în directiva germană VDI 3862 [VDI, 1989], se absoarbe componenta de gaz măsurat într-o soluție 3-metil-2-benzo-tiazolinon-hidrazonă. Sistemul de colectare este conceput similar cu cel din metoda sulfat de pararosanilină (Fig. 2.1.). Din amestecul aldehidelor cu o soluție de clorură de fier(III) și acid de sulfonamidă rezultă o colorare albastră, a cărei intensitate se măsoară la 635 nm. Metoda se poate utiliza nu doar cu formaldehide ci și cu aldehide. La fel ca la metoda sulfat de pararosanilină există și aici o sensibilitate față de SO_2 . Dacă în gazul rezidual există dioxid de sulf soluția devine tulbure și face imposibilă măsurarea intensității culorii. Din acest motiv metoda aceasta nu se utilizează la combustii de petrol sau cărbune.

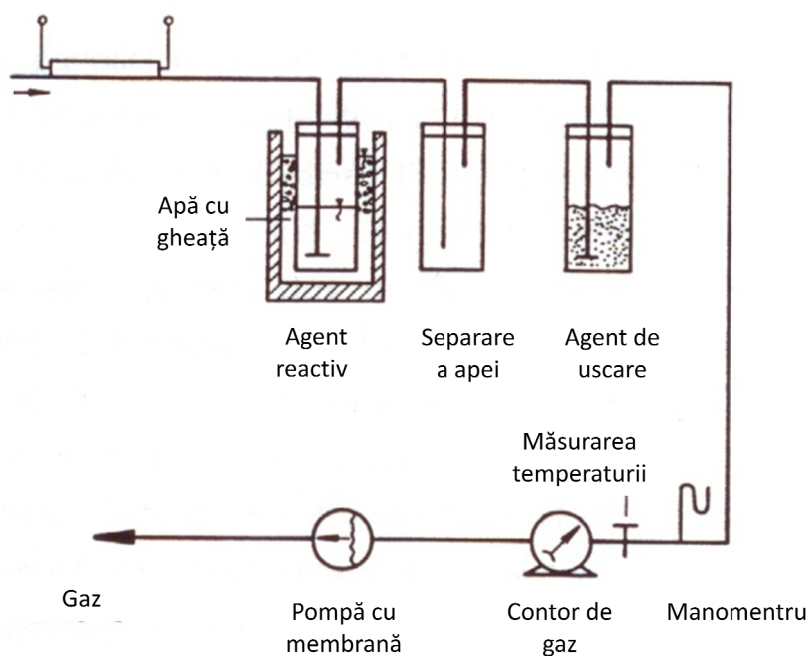


Fig. 2.1: Test absorbție a substanțelor poluante într-o soluție [M. Mai, M. Struschka, G. Baumbach, 1990].

c) Metoda acidului cromotropic, stipulată de U.S. National Institut for Occupational Safety and Health și de Occupational Safety and Health Administration, nu prezintă sensibilitate față de SO_2 . O parte din fluxul de gaz rezidual este trecut prin recipientul de spălare din frită. Formaldehida din gazul rezidual reacționează la acidul cromotropic (1,8-dihidroxi naftalină-3, 6-acid disulfonic), formând o culoare violet. Intensitatea acestei culori extrem de stabile poate fi măsurată cu fotometru la 580 nm. Hidrocarburile nesaturate pot fi deranjante pentru că formează o culoare maronie sau neagră și compromit astfel proba. Pentru detectarea formaldehidei U.S. Public Health Service acceptă o limită de sub 1 ppm.

Fig. 2.2 prezintă o comparație a celor trei metode descrise mai sus utilizate în cazul unei combustii cu gaz lichid. Se poate observa, că valorile sunt vizibil mai ridicate în cazul metodei MBTH, comparativ cu valorile obținute în urma utilizării metodei acidului cromotropic.

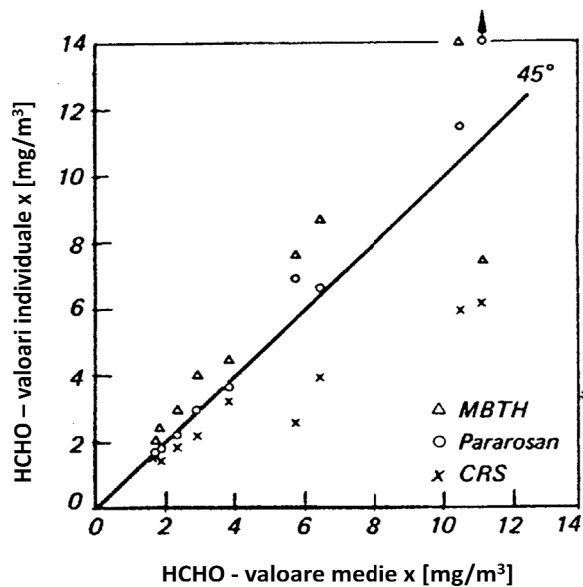


Fig. 2.2: Comparație a procedurilor de măsurare a aldehidelor utilizând MBTH, pararosanilină și acid cromotropic în timpul combustiei cu gaz lichid. [G. Baumbach, 1983].

Plecând de la metoda acidului cromotropic, firma Monsanto Research Corporation a dezvoltat o metodă proprie. Cum se poate observa în fig. 2.3, o parte din fluxul gazului rezidual este trecut printr-un filtru de particule din vată de sticlă și apoi prin două recipiente de spălare, care sunt umplute cu o soluție de sulfat acid de sodiu de 10%. Recipientul de spălare gol are rolul de a separa restul de umiditate din gazul rezidual.

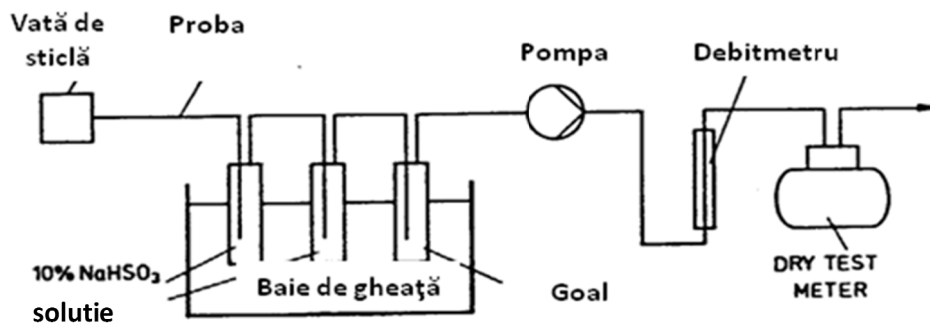
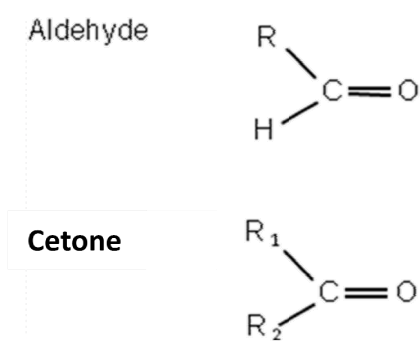


Fig. 2.3: Sistem de prelevare de probe al firmei Monsanto Research Corporation pentru detectarea concentrației de aldehide în gazele reziduale obținute în urma combustiei.

Amestecul de acid cromotropic și acid sulfuric, care este de asemenea măsurat la 580 nm, are rolul de colorare pentru detectarea formaldehidei.

3. ALDEHIDELE – COMPONENTE RELEVANTE ALE GRUPEI COMPUȘILOR VOLATILI ORGANICI

Grupa compușilor organici, de care aparțin și aldehydele, se formează prin înlocuirea parțială sau totală a atomilor de hidrogen ai hidrocarburilor cu oxigen (hidrocarburi oxidante). Alcoolii, eterii, aldehydele și cetonele sunt grupe speciale ale compușilor organici oxilici. Pentru aldehyde și cetone este caracteristică gruparea carbonil:



R = radical organic

În timp ce la cetone ambele valențe ale grupei carbonil sunt ocupate cu doi radicali organici R, în cazul aldehydelor mai există cel puțin un atom de hidrogen la atomul de carbon din gruparea carbonil. În funcție de caracteristicile radicalului organic, se diferențiază aldehydele saturate, nesaturate și aromatice. Caracteristicile aldehydelor sunt redate în tabelul 3.1 [J. Kolar, 1975].

Din tabelul 3.1 se poate observa, că formaldehida și acetaldehida la temperaturi mai mari, se găsesc în formă gazoasă. Aldehydele se găsesc în numeroase medii precum apa, aerul și solul. Aldehydele alifatice volatile joacă un rol important printre substanțele poluante din aer, datorită reactivității lor chimice mari.

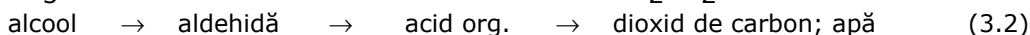
Cea mai mare parte a aldehydelor se formează prin fotooxidare în atmosferă și, doar aprox. 1/8, în urma emisiilor primare [P. Kirschmer, 1992].

Tab. 3.1: Caracteristicile fizice ale aldehydelor.

Aldehydă	Formulă	Masă moleculară kg/kmol	Densitate relativă (aer=1)	Punct de topire °C	Punct de fierbere °C
Aldehyde saturate					
Formaldehida	HCHO	39,04	1,07	-92	-21
Acetaldehida	CH ₃ CHO	44,05	1,52	-123	20
Propionaldehida	C ₂ H ₅ CHO	58,1	2,0	-81	49
Aldehyde Nesaturate					
Acroleina	C ₂ H ₃ CHO	56,07	1,94	-88	53
Crotonaldehida	C ₃ H ₅ CHO	70,09	2,41	-76	104
Aldehyde Aromatice					
Benzaldehida	C ₆ H ₅ CHO	106,1	3,66	-26	178

3.1. Prezența și originea aldehydelor

O parte a aldehydelor rezultă din surse naturale, ex. din plante, incendii de păduri, vulcani sau excremente animale, dar cea mai mare parte rezultă din emisii antropogene. Aldehydele se eliberează în timpul proceselor de producție precum prăjirea cafelei, prelucrarea lemnului, producția de vopsele, de lacuri sau produse cosmetice [F. J. C. Roe, D. Wood, 1992]. Formaldehida este o substanță de bază în cadrul multor procese chimice precum producția de etanol, acetat de vinil și butan. În cadrul procesului tehnologic există o mare probabilitate să fie eliberată formaldehidă. În anul 1970, de exemplu în Republica Federală Germania s-au produs 400.000 t formaldehidă (100%), iar în 1983, în SUA, aprox. 2.000.000 t. Multe aldehyde se formează în timpul arderii incomplete a combustibililor fosili precum petrolul, cărbunele sau gazul metan și în special în timpul arderii lemnului. Alcoolii se oxidează și se pot transforma în dioxid de carbon și apă prin următoarele etape:



Așa cum se poate observa din tabelul 3.2, valorile de combustie din huiă sunt cele mai scăzute. Pentru toate tipurile de combustie se dau valorile medii de 0,08 g/GJ. În general se poate spune, că temperatura din camera de ardere scade

cantitatea emisiilor de aldehide, pe când surplusul de aer și o ardere proastă duc la eliberare unei cantități de aldehide de trei până la cinci ori mai mare.

Tab. 3.2: Emisii de aldehide eliberate în timpul arderilor [J. Kolar, 1975].

Combustibil	Aprindere	emisii [g/GJ]
Gaz metan	industrie	1,2
Petrol	ardere bună	2,6
	ardere proastă	7,1
Cărbune	ardere bună	0,07
	ardere proastă	0,1
Deșeuri	instalații mari	0,005-0,55

Aldehidele se eliberează și în menaj, de exemplu din mobilă, pal, vopsea, tapet, izolare, pardoseli de material sintetic și haine. Aldehide mai găsim și în fumul de țigară [C. T. Mansfield, B. T. Hodge, R.B. Hege 1977]. Din acest motiv s-au captat concentrații mai mari de aldehide mai degrabă în locuințe decât în aer liber [K. B. A. Andrews, R. M. Reinhart, 1984].

O altă sursă mare de aldehide este traficul rutier, autoturismele pe motorină fiind mai economice decât cele pe benzină în această privință (tab. 3.3). Formaldehida participă la emisiile de aldehide în medie în proporție de 60 vol-%, acetaldehida doar cu aprox. 12 % vol. Cantitatea totală de emisii de aldehide depinde de tipul de combustibil, de cifra raportului de amestec, de temperatura din spațiul de combustie precum și de starea de funcționare.

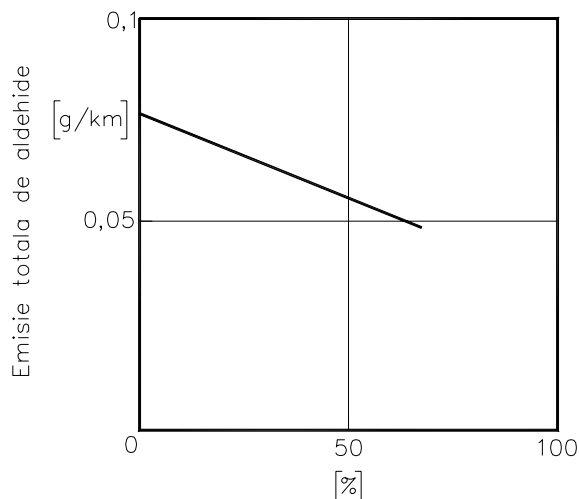


Fig. 3.1: Cantitatea emisiilor de aldehide în funcție de conținutul de hidrocarburi aromatice al combustibilului [M. F. Fracchia, F. J. Schuette, P. K. Mueller, 1967]

Fig. 3.1 arată scăderea emisiilor de aldehide odată cu mărirea conținutului de hidrocarburi aromatice. La combustibili nearomatici, același tip de motor, se pot observa valori de concentrație de aldehide de 2, 4 până la 5 ori mai mari, iar la formaldehidă de până la 4 ori mai mari pentru combustibili aromatici. Emisiile se pot

reduce prin măsuri ce țin de construcția motorului. Se pot obține valori mai mici printr-o proporție mai mare de condensare, o oprire parțială a cilindrilor sau printr-un dispozitiv de aprindere cu flamă.

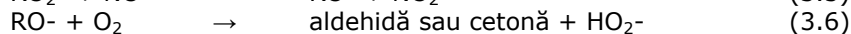
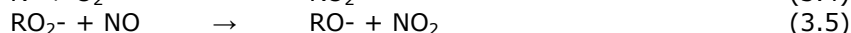
Un studiu făcut în SUA arată că aprox. 65.000 t de aldehide sunt emise de traficul rutier, 14.000 – 54.000 t de arderi de lemn și aprox. 23.000 t de industrie [G. Kallinger, 1994]. În tabelul 3.3 se prezintă o situație a diverselor emisii.

Tab. 3.3: Surse de emisii pentru aldehide alifatice

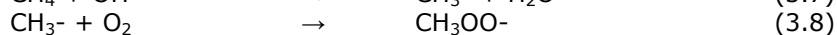
Sursă emitentă	Formaldehidă	Acetaldehidă	Literatură
Țigări [$\mu\text{g}/\text{Zig}$] (HSR/NSR)	100/600	1000/2000	C. T. Mansfield, B. T. Hodge, R.B. Hege, 1977
Motoare pe benzină [ppm] (ciclul californian)	18-1400	0,8-4,9	M. F. Fracchia, F. J. Schuette, P. K. Mueller, 1967
Motoare diesel [ppm] (ciclul californian)	18-160	3,2-100	M. F. Fracchia, F. J. Schuette, P. K. Mueller, 1967
Încălzire cu petrol [ppb]	100-1600	112-1300	H.-J. Götze, S. Harke, 1989
Încălzire cu gaz [ppb]	42-1200	-15	H.-J. Götze, S. Harke, 1989

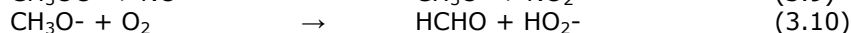
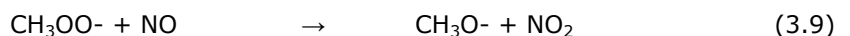
3.2. Procese în atmosferă

Aldehide se formează în cea mai mare proporție prin descompunerea substanțelor organice din atmosferă. Această descompunere are loc în urma fotolizei iar produsele finale sunt apa și dioxidul de carbon. Pe parcursul descompunerii aldehidele apar ca și produse intermediare.



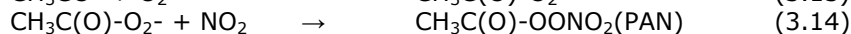
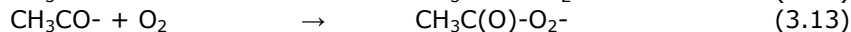
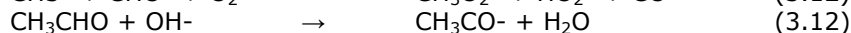
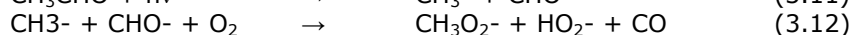
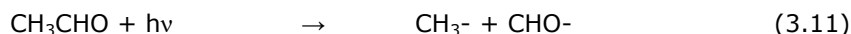
Ele reprezintă un indicator, care arată proporția în care s-a produs fotooxidarea în atmosferă. Dacă se diferențiază partea secundară de cea primară, se obține o măsură pentru compușii radicali, care se formează în atmosferă în cadrul procesului de descompunere a substanțelor organice [P. Kirschmer, 1989]. Practic, toate substanțele organice, care sunt emise în atmosferă, formează aldehide în diverse etape radicale. Formaldehida se poate forma, de exemplu, prin fotooxidare din metan printr-un radical metilic [V. Fonderie, J. Peeters, 1981].





Această reacție ar trebui să fie unul dintre mecanismele de formare principale, deoarece cantitatea de metan emisă per global pe an ajunge undeva până la 500-1200 megatone și se descompune în proporție de 85-95% prin reacții cu radicali hidroxili. După aceeași schemă funcționează oxidarea etanului în acetaldehidă [R. A. Cox, 1981].

Aldehidele sunt însă prea instabile pentru a putea exista o perioadă lungă în atmosferă. Sub influența h-v sau a radicalilor hidroxili acestea se descompun rapid. Peroxiacetilnitratul (PAN) se poate forma în prezența dioxidului de azot, o componentă importantă a smogului de "Los-Angeles".



Datorită caracteristicilor polare ale aldehidelor, acestea trec ușor din faza gazoasă în cea lichidă. Se dizolvă în ceață, ploaie sau fum și sunt adsorbite de particulele de negru de fum. Un parametru de influență fundamental este coeficientul de transformare de masă:

$$\alpha = \frac{\text{numarul moleculelor adsorbite de suprafata}}{\text{numarul de impacturi cu suprafata}}$$

Trecerea de la o fază la alta depinde însă și de coeficientul de difuziune și de legea lui Henry [D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, 1991]. Concentrațiile de aldehyde sunt foarte mari în special în aer poluat, în ceață sau în ploaie. Astfel, în aerul coastei californiene s-au măsurat concentrații de 300-1400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de formaldehidă și aproape la fel de mari de acetaldehidă. Durata de viață a aldehidelor în stare lichidă este mai mare decât în stare gazoasă, pentru că forma hidrogenată nu este un cromofor și, prin urmare, nu absoarbe lumina soarelui.

În mod normal, concentrațiile de formaldehidă din orașe sunt în jurul valorii de 36-60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, iar cele ale acetaldehidei în jurul valorii de 36-63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. În aer mai puțin poluat se găsesc doar 0,4-13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ formaldehidă și 0,54-2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ acetaldehidă. Fig. 3.2 și 3.3 arată, că concentrația de aldehyde depinde de cantitatea de radiații solare absorbite și că aceasta diferă considerabil pe parcursul unei zile, dar mai ales pe parcursul unui an.

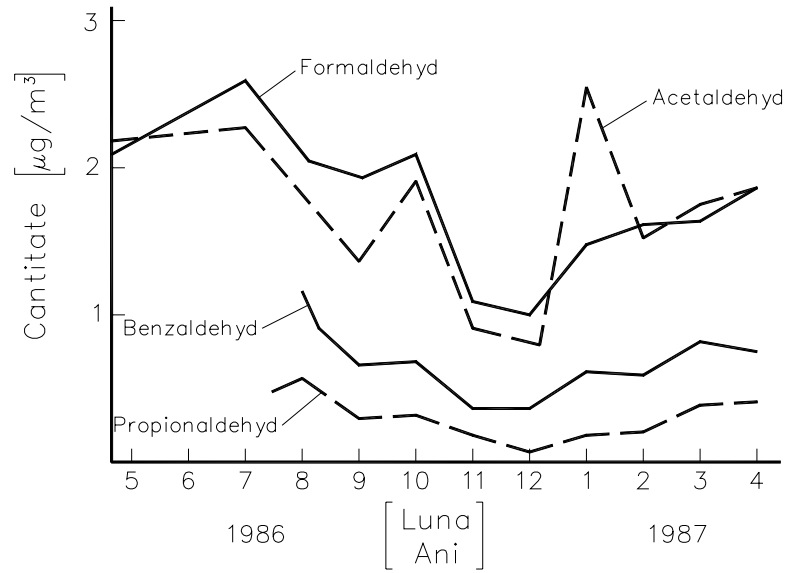


Fig. 3.2: Emisii de aldehide pe parcursul unui an în Essen [J. Kolar, 1975].

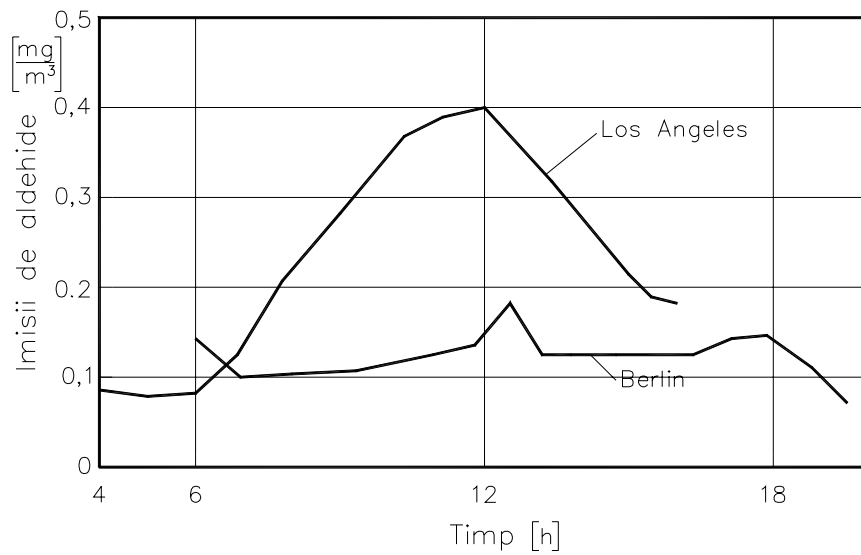


Fig. 3.3: Emisii de aldehide pe parcursul unei zile în Berlin și Los Angeles [P. Kirschmer, 1992].

3.3. Toxicitatea aldehydelor alifatice

Chiar dacă nu s-a putut dovedi prin studii, că formaldehida este cancerigenă, nu s-au putut elimina toate suspiciunile legate de acest subiect. În testele pe șobolani de laborator, concentrații mari de formaldehidă pe o perioadă lungă au determinat cancer nazal. Acesta a fost motivul pentru care Agenția Internațională de Cercetare a Cancerului (IARC) a evaluat formaldehida ca fiind cancerigenă. Începând cu 1987 OMS a declarat formaldehida cancerigenă și a recomandat o concentrație mai mică de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ într-o medie de 0,5 oră. Valorile CMLM (concentrația maximă la locul de muncă) existente sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tab. 3.4: Valori de concentrație maximă la locul de muncă (MAK) pentru aldehyde.

	CMA [mg/m^3]	CMI _K [mg/m^3]	Interval de timp [h]	CMI _D [mg/m^3]	Interval de timp [h]
Formaldehidă					
Germania	6	0,07	0,5	0,03	0,5
CSSR		0,05	0,5	0,012	24
Rusia	1	0,035	0,33	0,012	24
USA	6				
Acetaldehidă					
Germania	360	0,02	0,5	4	0,5
Rusia	5	0,01		0,01	
USA	360				

CMA: concentrație maximă admisă

CMI: imisii maxime admise

Din același motiv, în 1986, Regulamentul de menținere a calității aerului din Germania, încadrează formaldehida în potențial de risc I [D. Jost, 1994], pentru care se prevede o concentrație maximă de $20 \text{ mg}/\text{m}^3$. În 1990 a fost încadrată și acetaldehida în grupa substanțelor cancerigene, dar valorile limită sunt mai mari în acest caz.

Chiar dacă nu s-a dovedit încă potențialul cancerigen al formaldehidei, aceasta este toxică în alte moduri. Datorită reactivității sale crescute, formaldehida atacă căile respiratorii și, datorită solubilității în apă, atacă și ochii. Omul percepe

16 3. ALDEHIDELE – COMPONENTE RELEVANTE ALE GRUPEI VOC

formaldehida prin mirosul înțepător, care devine neplăcut chiar și la concentrații mici (Tab. 3.5).

Tab. 3.5: Impactul formaldehidei asupra omului și a animalelor

Concentrație mg/m ³	Perioadă de expunere	Observații
1100	30 min	50% din șobolanii de laborator testați au sucombat
67-134	5-10 min	inflamări serioase ale bronhiilor
25	1 min	expunere îndelungată imposibilă pentru oameni
13-26	10 min	proleme respiratorii, usturimi în gât și nas
11	10 min	lăcrimare pronunțată, greu de suportat
5-7	10-30 min	discomfort care se accelerează, o expunere mai lungă este vădit neplăcută
2,6-4	bis 8 h	fără discomfort, iritare scăzută a ochilor și nasului
1,3-4	1 h	la hamsteri se înregistrează respirație precipitată
1	90 d	schimbare la nivelul activității sistemului nervos
0,2		pragul perceptiv al mirosului

În plus, formaldehida acționează și ca alergen și este fitotoxică. La concentrații mici stimulează creșterea, la concentrații peste pragul limită, provoacă îngălbenirea și căderea frunzelor. În general se va încerca evitarea valorii maxime de 0,02 mg/m³, pentru a preveni dăunarea plantelor. Concentrația formaldehidei în aer este însă de regulă mai mică decât valorile prezentate în tabelul 3.5. Sănătatea omului este, din acest motiv, pusă în pericol de formaldehidă doar în încăperi închise și la locul de muncă. În încăperi se pot elibera aldehide în concentrații ceva mai mari din pal, lacuri, tapet, dar, datorită mirosului înțepător, omul evită intuitiv concentrații prea mari. Chiar dacă cantitatea emisiilor de aldehide este per total destul de mică (0,14% din emisiile totale eliberate de industrie), este necesară captarea lor. Dacă aldehidele sunt deja considerate toxice, multe dintre produsele

secundare sunt mult mai dăunătoare, de exemplu peroxiacetilnitrații, care sunt responsabili pentru dispariția pădurilor.

Cu toate că aldehydele sunt mai stabile în fază lichidă, pentru că forma lor hidrogenată nu adsorbe radiațiile solare, nu există până în prezent teste care să dovedească influența lor dăunătoare asupra naturii și omului. Primele rezultate ale cercetătorilor arată totuși, că efectele cancerigene ale aldehydelor se păstrează și în apă. Datorită stabilității mari a aldehydelor în apă există posibilitatea de a obține un grad mai ridicat de acumulare.

4. STRUCTURA APARATULUI DE PRELEVARE PROBE

Ca și premisă a măsurătorilor emisiilor trebuia construit un aparat de prelevare probe eficient. Deoarece au lipsit reglementările legislative pentru existența unei piețe comerciale pentru aceste sisteme, nu am putut apela la elemente deja existente. Pentru a obține rezultate excelente au trebuit create condiții optime de intervenție. Astfel a trebuit evitată condensarea în timpul prelevării de probe, precum și pătrunderea particulelor mari în sistemul de prelevare probe. De asemenea, trebuie să nu fie prea voluminos pentru măsurătorile la coșul de fum dar totuși suficient de robust. E important să nu fie prea greu, pentru a-l putea transporta către locația unde se prelevă probe, la coșul de fum. Aparatul trebuie să fie ușor de utilizat și să țină seama și de aspectele economice. Componentele sistemului sunt împărțite după funcția lor în două casete. În prima casetă se găsesc toate componentele până la evacuarea analitului, în cea de-a doua casetă se găsesc reglatoarele: regulatorul de căldură, regulatorul de gaz și indicatoarele de nivel. În fig. 4.1 se poate observa în detaliu împărțirea în spațiu.

Se pot obține costuri mici în special dacă se recurge la piese standard. Un aparat nou, cu cerințe ridicate în ceea ce privește materialele, este greu de realizat, deoarece se pot utiliza doar parțial piese prefabricate. Pentru acest aparat însă am folosit pe cât posibil puține piese fabricate la comandă.

Aparatul de prelevare probe este dimensionat la un debit de volum de 10l/min, care în laborator s-a dovedit a fi ideal pentru denuderul (dispozitivul de difuziune) anular. Timpul de prelevare este de aproximativ 30 min la acest debit de volum.

Prima parte a aparatului se poate încălzi, astfel încât să nu existe condens, care să producă artefacte. Componentele acestei părți sunt sonda, ciclonul și uscătorul de permeabilitate. În faza de început a măsurătorilor trebuie verificată temperatura gazelor de evacuare. În acest scop am montat la vârful sondei un senzor. Sonda, ciclonul și uscătorul se vor preîncălzi aprox. 10 minute până ajung la aceeași temperatură. Pompa pornește abia atunci când temperatura între componente și coșul de fum nu diferă mai mult de 2°C. Ciclonul, care funcționează la un grad de separare de 2,5 μm , separă cele mai mari particule din gazul evacuat, și anume pe cele care nu reușesc să treacă de aparatul de prelevare probe și care nu sunt atrase de gravitație. Aceste particule se vor aduna în sacul ciclonului și sunt disponibile pentru analiză după ce s-au efectuat măsurătorile. S-ar putea efectua și o separare printr-un impactor sau filtru, însă în cazul unei concentrații mari de particule, cum se întâmplă la gazele evacuate din arderi, cea mai bună alegere pare a fi un ciclon. Din punct de vedere al structurii mecanice, acesta este simplu și compact iar separarea particulelor este doar foarte puțin influențată de factori ca temperatură, umiditatea aerului sau debitul de volum. Un filtru s-ar înfunda în permanență, ar trebui schimbat des iar debitul de volum ar trebui reglat mereu.

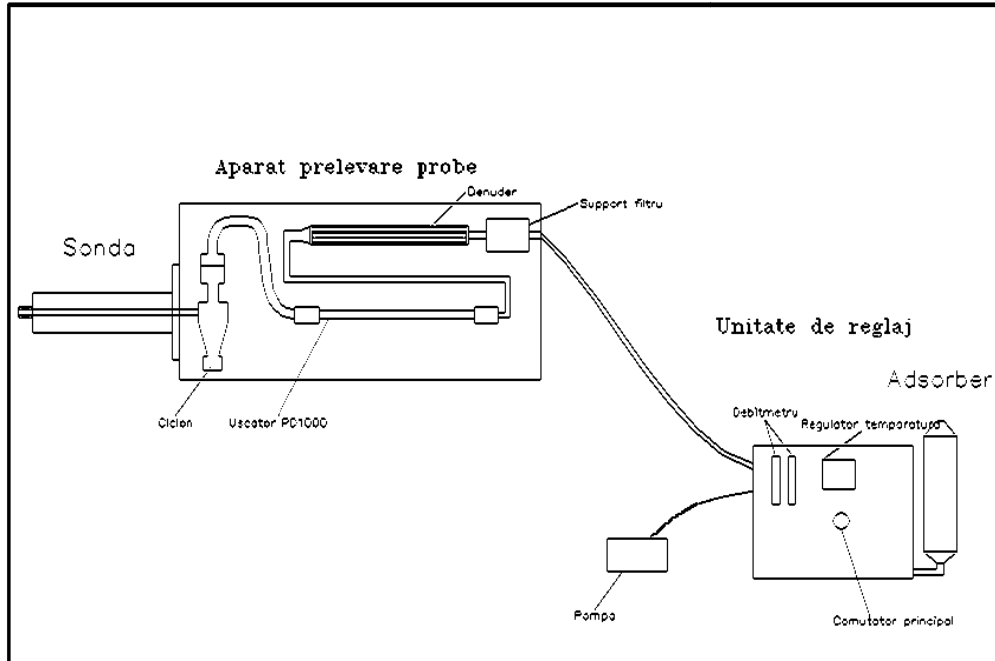
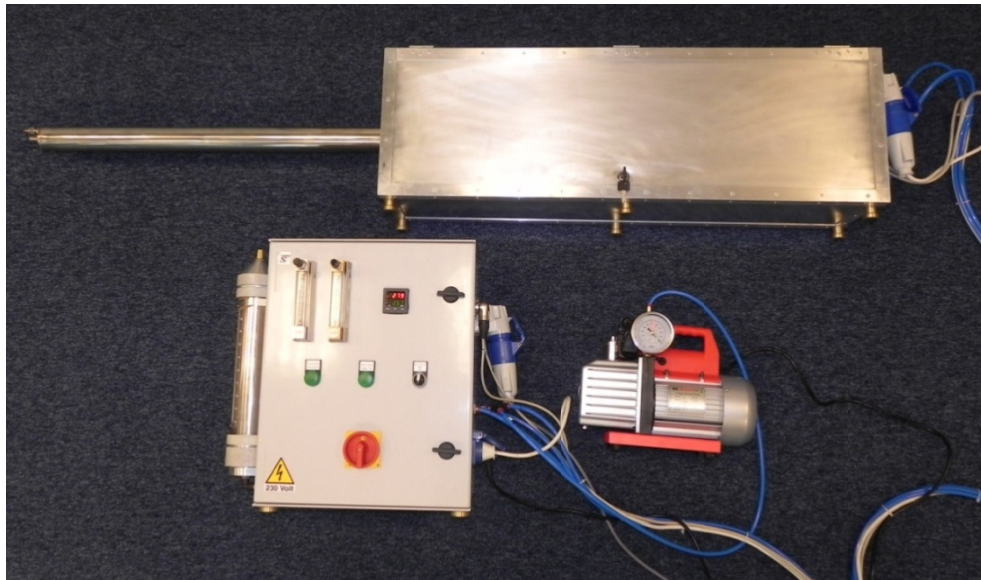


Fig. 4.1: Structura schematică a aparatului de prelevare probe



Poza. 4.1: Aparat de prelevare probe

Uscătorul de permeabilitate este necesar deoarece separarea particulelor din denuder este diminuată dacă gazul măsurat conține o umiditate ridicată. Pentru ca uscătorul să funcționeze eficient, el trebuie spălat cu aer uscat. Chiar dacă

uscătoarele de permeabilitate sunt scumpe și dificil de operat, testele de laborator au arătat că acestea sunt singura soluție fiabilă, deoarece compoziția aerului nu are voie să fie compromisă înaintea prelevării de probe. Aerul uscat destinat spălării uscătorului se obține prin trecerea aerului din atmosferă printr-un adsorber cu silicagel. Dispozitivul de adsorbție este relativ mic, pentru a putea fi ușor transportat și, în cazul unor timpi mai lungi de colectare, poate fi utilizat doar pentru o singură prelevare de probe. Este însă montat în așa fel, încât se poate înlocui ușor cu un altul. După și înainte de acest dispozitiv există filtre, care au rolul de a preveni o impurificare a silicagelului sau a uscătorului de permeabilitate, deoarece acesta din urmă este foarte greu de curățat.



Poza 4.2: Sonda de prelevare probe

După denuder este montat un filtru, care trebuie să rețină particulele trecute de ciclon și denuder. În acest fel, când se face analiza se poate diferenția între substanțele toxice din particulele grosiere și fine și cele în faza de gaz. În ciclon are loc și o separare a picăturilor mici, astfel încât acestea se pot analiza odată cu particulele grosiere.

Debitul de volum al gazului măsurat este supravegheat în unitatea de comandă de un debitmetru și o supapă cu ac. Apoi întregul volum este preluat de un contor de gaz, pentru a putea calcula mai târziu valorile. Gazul curge după contorul de gaz printr-o duză către pompa cu membrană. Duza are rolul de regla funcționarea sacadată a pompei și de a asigura un flux continuu al gazului evacuat. Presiunea joasă a gazului de spălare din uscătoare este de 400 mbar. Este necesar

un volum de 6l/min de aer de spălare. Debitul se reglează cu două supape cu ventil și indicatoare de debit de volum, iar pentru supravegherea presiunii joase s-a montat un aparat de măsură a vidului. Și aici sunt instalate duze înainte de pompă, pentru a menține debitul de volum constant și pentru a putea citi cu ușurință aparatele de măsură.

Pentru a asigura o funcționare bună a aparatului de prelevare probe, acesta trebuie supus unor revizii regulate. Aici este inclusă verificarea presiunii joase din conductele gazului măsurat și din uscătoare, pentru a nu aspira aer nedorit. De asemenea este necesară o curățare regulată a aparatului, pentru a nu contamina probele prelevate cu particule de la prelevări anterioare. Componentele au fost montate în așa fel încât sunt accesibile și se pot demonta și remonta ușor. Tot pentru aceste manevre, s-au montat garnituri care să etanșeze conductele fără să se facă uz de forță și care să nu cadă la dezasamblare. Conductele de alimentare către denuder sunt furtunuri din PTFE, care sunt ușor de înlocuit, de asemenea suportul denuder-ului este ușor de modificat sau de înlocuit. În acest fel aparatul de prelevare poate fi adaptat ușor la alte tipuri de denuder, mai mari sau mai mici.

Materialele utilizate la construcția aparatului de prelevare probe sunt descrise detaliat în capitolul 4.2.

4.1. Sonda de prelevare probe

În exterior, sonda (fig. 4.3) este formată dintr-o țevă după DIN 2462 și de o flanșă de inox atașată prin sudare (1.4571), care este prinsă de casetă cu șase șuruburi M8. Țeava exterioară protejează furtunul de încălzire, care are următoarele date tehnice:

Tensiune nominală:	230 V
Putere nominală:	140 W
Temp. de funcționare:	200°C
Senzor de temp.:	NiCr-Ni
Fișă de legătură:	6 + PE

Furtunul de încălzire este bine izolat și învelit într-o împletitură de inox. La capete este prevăzut cu silicon iar capătul dinspre casetă este prevăzut suplimentar cu un racord filetat PG36. La acest capăt este montată și conducta cu 7 ieșiri, care duce către regulatorul de căldură. Printr-un senzor termic încastrat într-un regulator se poate seta temperatura până la 200°C. Miezul furtunului de încălzire este o țevă din 1.4571, cu un diametru exterior de 16 mm, prevăzut cu un filet M16x1 către gura coșului de fum. Ca și închidere pe partea dinspre coșul de fum este sudată de țevă un disc, în care este inclus un inel-O din viton DIN 3771, care etanșează față miezul furtunului de încălzire. Pe filetul M16 este înșurubată o piuliță, în care este inclus un inel de etanșare din viton. Prin sondă trece o conductă din inox cu un filet GL14 (DIN12), care iese în exterior în partea casetei.

Furtunul de încălzire are rolul de a încălzi țeava de inox din sondă la temperatura gazului evacuat, pentru a evita condensarea apei pe pereții interior al țevii.

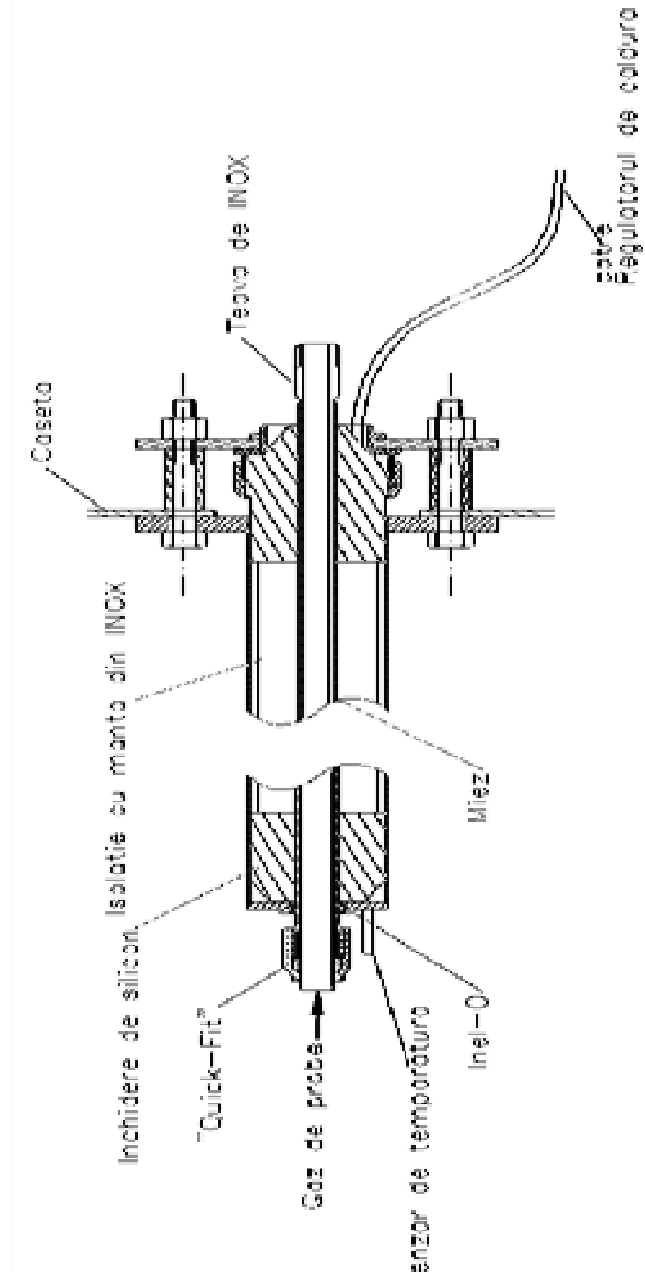


Fig. 4.2: Structura sondei.

Învelișurile de silicon de la ambele capete sunt presate în țevă și împiedică furtunul să se clatine. Furtunul de încălzire se fixează în casetă cu ajutorul unui filet PG36.

Inelul-O dintre șaibă și miezul furtunului etanșează împotriva gazului evacuat și protejează siliconul și izolarea de coroziune. Din păcate nu este posibil transferul probei de gaz direct în miez, deoarece testele au arătat că în această parte se separă aldehide. Din acest motiv, gazul măsurat este trecut printr-o țeavă, care nu se oxidează și în care nu se depun în cantități relevante acele componente pe care le dorim verificate. Dar pentru că existența unui flux laminar este de asemenea de mare importanță, fluxul se calculează după cum urmează [F. Mayinger, K. Stephan, 1988]:

$$\text{Suprafața secțiunii transversale} \quad A = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} = 50,27 \text{ mm}^2 \quad (4.1)$$

$$\text{Viteza fluxului:} \quad w = \frac{\dot{V}}{A} = 3,32 \text{ m/s} \quad (4.2)$$

$$\text{Numărul Reynolds:} \quad Re = \frac{w \cdot d}{\nu} = 1997,0 \quad (4.3)$$

$Re < 2300 \Rightarrow$ laminare Strömung

d	:	Diametru interior	(8 mm)
\dot{V}	:	Debit de volum	(10 l/min)
ν	:	Vâscozitate cinematică	(13,3 mm ² /s)

Deoarece sedimentele și impuritățile din țeavă duc la coruperea rezultatelor, țeava trebuie să fie ușor de înlocuit pentru a putea fi curățată. Capătul tubului de sticlă dinspre coșul de fum este atașat la o cuplă de tip „quick-fit”. Prin înșurubarea unei piulițe pe furtunul de încălzire se presează axial garnitura de etanșare, care astfel se dilatăază radial și menține în acest fel tubul în interior fără a-l deteriora (fig. 4.3). În același timp se etanșează golul dintre tub și miez, pentru a împiedica pătrunderea gazului evacuat în casetă.

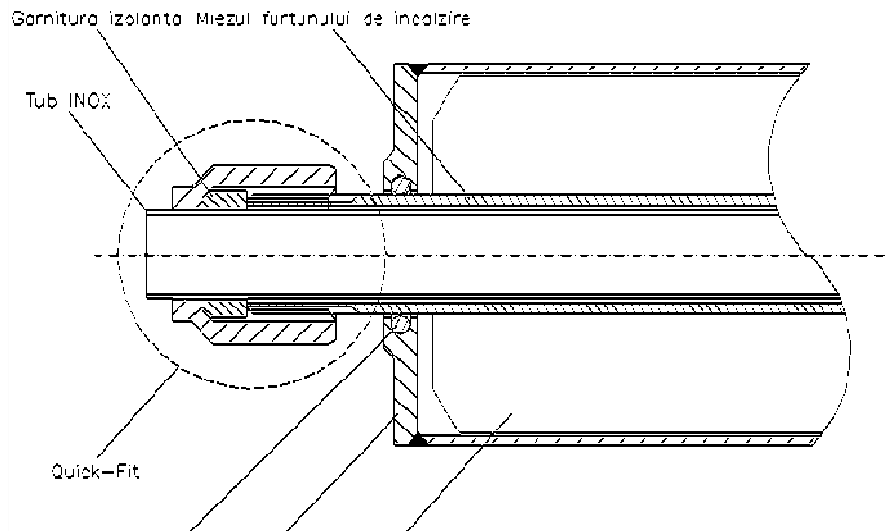


Fig. 4.3: Specificații ale sondei de prelevare probe.

Țeava de inox din casetă este înșurubată în ciclon printr-un adaptor. Pentru a putea pătrunde și în coșuri de fum mai mari în toate straturile curenților, sonda are o lungime de 700 mm, iar pentru a putea accesa și guri de revizii mai mici, are un diametru de 55 mm. Pe baza lungimii și a diametrului mic pot rezulta sarcini mari care apasă pe țeavă iar îmbinarea prin sudare dintre țeavă și flanșă ar putea fi un posibil punct vulnerabil. Din acest motiv se verifică rezistența acestei sudurii [G. Niemann, 1981]:

Siguranță impusă: $S_N = 3$

Tensiune permisă în cordonul de sudură:

$$\sigma_{a,zul} = v_1 \cdot v_2 \cdot \frac{\sigma_A}{S_N} = 20,8 \text{ N/mm}^2 \quad (4.4)$$

Sarcină stabilită: $F = 1000\text{N}$

Moment de curbare: $M_b = 660\text{mm} \cdot 1000\text{N} = 6,6 \cdot 10^5 \text{ Nmm}$ (4.5)

Moment de inerție: $I' = \frac{\pi}{64} \cdot (D^4 - (D - 2a)^4) = 3 \cdot 10^6 \text{ mm}^4$ (4.6)

Tensiunea în cordonul de sudură: $\sigma_a = \frac{M_b}{I'} \cdot \frac{D}{2} = 6,27 \text{ N/mm}^2$ (4.7)

$$\sigma_a < \sigma_{a,zul}$$

σ_A : rezistența la impact (240 N/mm²)

v_2	:	coeficientul de rezistență mecanică	(0,5)
v_1	:	coeficientul de rezistență mecanică	(0,52)
a	:	grosimea sudurii	(2,3mm)

Chiar și în cazul unei sarcini de 1000N, care în fapt nu se va realiza niciodată, tensiunea rezultată în cordonul de sudură, la un nivel de siguranță de 3, este cu mult mai mică decât tensiunea din cordonul de sudură permisă.

4.2. Ciclonul

Cicloanele au o arie largă de utilizare în domeniul tehnic datorită modului simplu în care sunt construite, datorită siguranței mari în utilizare precum și datorită faptului că sunt simple de întreținut. Ciclonul este un aparat utilizat în condiții de temperatură de până la 1000°C și presiune de până la 500 bar. Datorită vitezei mari ale fluxului în sistemul de separare, ciclonul poate fi construit la dimensiuni mult mai mici decât alte epuratoare de gaz. Ciclonul este un sistem de difuziune, bazat pe forța centrifugă. Se utilizează atât în separare particulelor lichide cât și solide. De regulă într-un gaz portant se găsește fluxul de particule în fază dispersată. Separarea se produce când traiectoria particulelor este deviată din fluxul de gaze prin forța centrifugă iar particulele ajung la limita fluxului de gaze. În cazul particulelor sub un anumit diametru forța rezistenței către interior este mai mare decât forța centrifugă. Aceste particule nu se mai separă ci se elimină prin tubul de imersiune.

Cum se poate vedea și din fig. 4.4 ciclonul este format dintr-o parte superioară cilindrică și un con atașat de aceasta. Gazul de ardere este introdus tangențial în caseta cilindrică. Aici este condus elicoidal prin fluxul de rotație în jos către recipient apoi urcă din nou într-o a doua spirală. Este evacuat prin tubul de imersiune montat în centru.

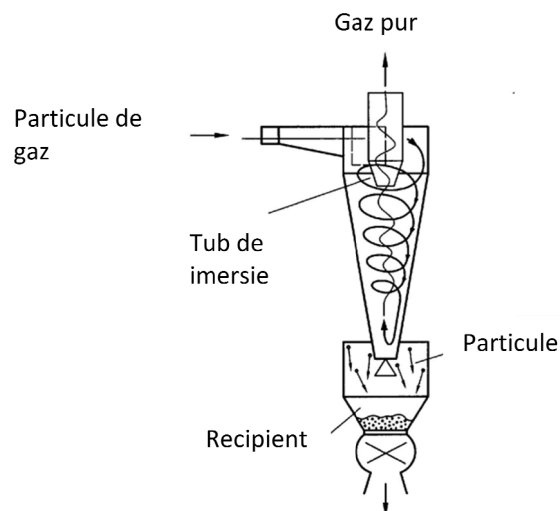


Fig. 4.4: Planul structurii ciclonului [A. Mersmann, 1993].

Procesul de curgere din ciclon se caracterizează printr-un flux tubular tridimensional în două faze, al cărui descriere completă nu a fost realizată până acum. În fig. 4.5 se găsește o reprezentare schematică.

Fig. 4.5: Parcursul fluxului într-un ciclon [VDI, 1992].

Un ciclon are următoarele specificații:

Pierdere de presiune din ciclon rezultă din pierderea de presiune din camera de separare și cea din tubul de imersiune.

$$\text{Pierdere de presiune: } \Delta p = \Delta p_e + \Delta p_T = (\zeta_e + \zeta_T) \cdot \frac{w_T^2 \cdot \rho}{2} \quad (4.8)$$

ζ_e : coeficientul de pierdere în camera de separare
 ζ_T : coeficientul de pierdere în tubul de imersiune
 ρ : densitate
 w_T : viteza din tubul de imersiune

Pierdere de presiune din tubul de imersiune este de regulă de 5 până la 10 ori mai mare decât cea din camera de separare.

Pentru a exprima accelerarea forței centrifuge se introduce un număr de centrifugă z :

$$\text{Număr de centrifugă: } z = \frac{\omega^2 \cdot r}{g} \quad (4.9)$$

ω : pulsație
 r : rază
 g : accelerație gravitațională

Cicloane foarte mari ($D > 1\text{m}$) au $z = 10$, cele foarte mici au z până la 2500. Când se face calculul gradului de separare se va ține cont de faptul că fluxul din ciclon poate purta doar o anumită cantitate de praf, având în vedere că turbulența din interior este limitată. Dacă încărcarea inițială este mai mare decât cea marginală μ_G cantitatea suplimentară se separă într-un așa numit curent [M. Moore, A. McFarland, 1993].

$$\text{Încărcare marginală: } \mu_G = \frac{K \cdot \lambda \cdot (\alpha' \cdot F)^{0,5} \cdot H_i \cdot (R \cdot U)^{1,5}}{(R - 1) \cdot \frac{w_s}{w_{s,Tk}}} \quad (4.10)$$

K	:	coeficientul ciclonal de rezistență
λ	:	rezistența la frecare de pereții ciclonului
α'	:	factorul de corecție pentru ștrangularea la pornire
F	:	$\frac{\text{Sectiunea de intrare}}{\text{sectiunea tubului de imersie}}$
w_s	:	viteza de coborâre a particulelor de praf
U	:	$\frac{w_{u,max}}{w_T}$
w_u	:	viteza de rotație la diametrul exterior
R	:	$\frac{\text{Diametru exterior}}{\text{Diametru tub imersie}}$
H	:	$\frac{\text{inaltime ciclon}}{\text{raza tub imersie}}$

Sub sarcina limită se poate calcula diametrul granulei de separare $d_{p,Tk}$ [VDI, 1991].

$$\text{Diametrul particulei de separare: } d_{p,Tk} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot w_r \cdot \frac{d}{2}}{(\rho_d - \rho_c) \cdot w_u^2}} \quad (4.11)$$

ρ	:	Densitate
η	:	Vâscozitate chinematică
w_u	:	Viteză în direcția rotației
w_r	:	Viteză în direcția radială

În fapt însă, ciclonul nu separă exact după diametrul granulei de separare ci după o curbă a gradului de separare fracționat.

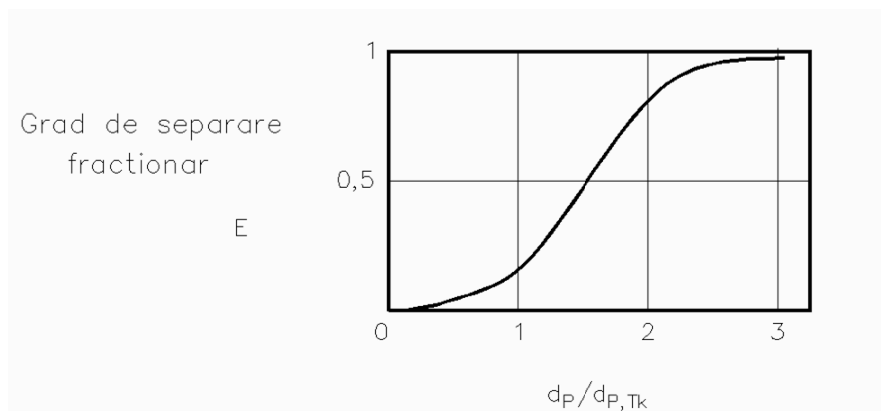


Fig. 4.6: Curba gradului de separare fracționară a unui ciclon [A. Mersmann, 1993].

Gradul de separare total rezultă din separare în curent și din gradul de separare a fracției.

$$\text{Grad de separare total: } E_{\text{total}} = E_{\text{curent}} + E_{\text{fracție}} \quad (4.12)$$

În general particulele de $5 \mu\text{m}$ se separă în totalitatea iar cele mari de $3 \mu\text{m}$ în proporție de 80%. Când particulele se aglomerează, se pot separa chiar și particule mari de 1-2 m [M. Maunz, H. Büttner, 1994].

Ciclonul utilizat pentru aparatul de măsură este produs de firma University Research Glassware (URG) și este fabricat din aluminiu teflonat. Ciclonul are pentru racordul de intrare un filet GL-14, iar pentru tubul de imersie unul de tip GL-32. Este prevăzut pentru un debit de 10 l/min și pentru un diametru al particulei de difuziune de $2,5 \mu\text{m}$. La tubul de imersiune este atașat printr-un adaptor un cot de sticlă, astfel încât fluxul de gaz să curgă orizontal. Pentru a evita și aici o condensare a apei, cotul și ciclonul sunt încălzite printr-o manșetă, fabricată la comandă de firma Horst, care este ajustabilă la temperatura gazului evacuat printr-un regulator extern până la 200°C .

Manșeta deține următoarele specificații tehnice:

Tensiune nominală:	230V
Putere nominală:	200W
Temperatură de operare:	200°C
Senzor de temperatură:	NiCr-Ni
Fișă de legătură:	6 + PE

4.3. Uscătorul

Cotul ciclonului este atașat la uscătorul de gaz printr-un adaptor din PTFE. Testele de laborator au arătat că separare aldehidelor, așa cum sunt ele întâlnite în gazul evacuat, scade considerabil în caz de umiditate crescută în denuder (fig. 4.7) și din acest motiv este necesară uscarea gazului măsurat.

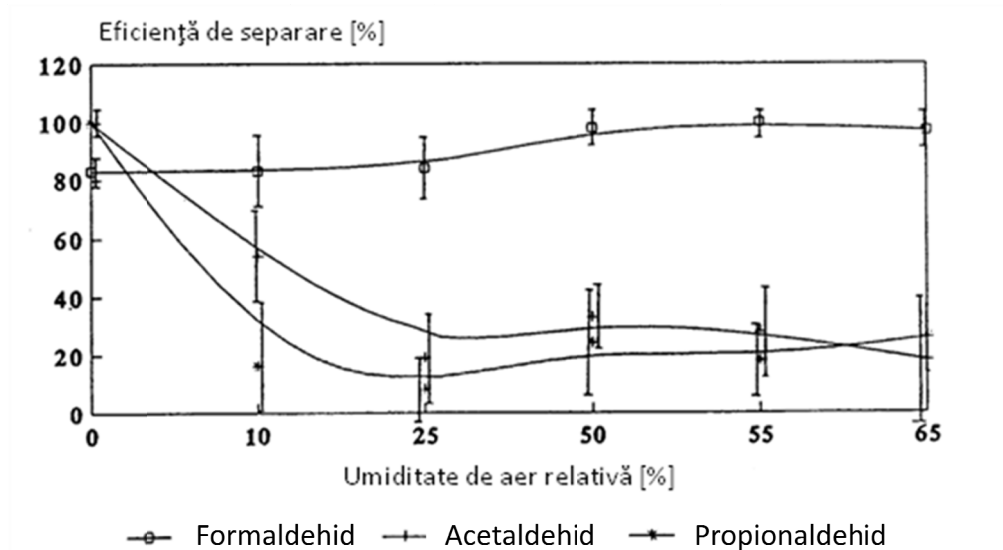


Fig. 4.7: Acumulare de aldehide în denuderul simplu, în funcție de umiditatea din aer [G. Kallinger, 1994].

Mai întâi s-a căutat un agent de uscare selectiv pentru aburul de apă. Agenții obișnuiți de uscare, precum sita moleculară sau silicagelul, nu corespund, deoarece adsorb aldehidele în proporție de până la 90%. În schimb oxidul de calciu (CaO) și clorura de calciu (CaCl_2) au caracteristicile necesare, deoarece ele adsorb aldehide în proporție de mai puțin de 10%. S-a utilizat un uscător de difuziune ca în fig 4.8, care a fost testat cu gaz de probă umed.

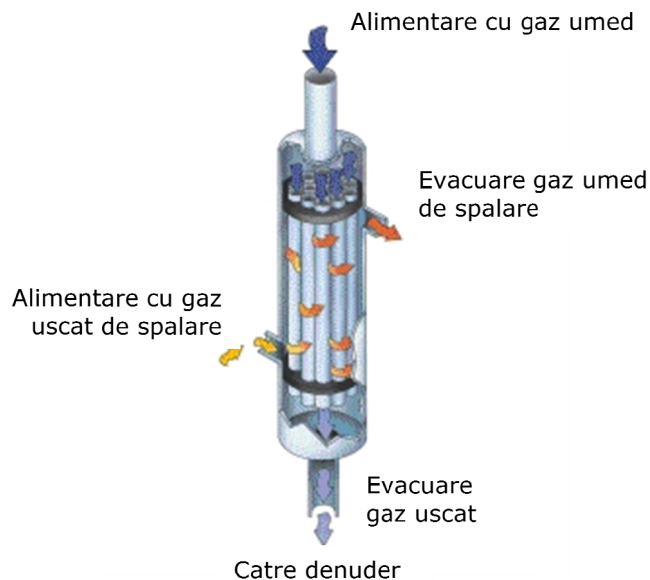


Fig. 4.8: Uscătorul de difuziune [Perma Pure, 2011]

Ca și material de separare s-a folosit în primă fază o plasă fină din oțel 1.4571, dar s-a dovedit că adsoarbe aldehidele în cantitate mare. Ca urmare s-a utilizat un material de frită / sticlă cu o porozitate de 1 și o grosime de 2 mm, care nu adsoarbe aldehide, dar care usucă suficient chiar și în cazul unui volum de debit de 0,5 l/min. S-a dovedit că o diluare a gazului măsurat, luată în calcul ulterior, nu își are sensul. Chiar dacă se diluează un gaz evacuat saturat la o temperatură de 60°C cu un factor de 1:10, cu aer uscat de 20°C, punctul de rouă scade doar până la aproximativ 15°C. Umiditatea aerului scade doar până la aprox. 56%. După cum se poate observa și în fig. 4.8, acest procent nu este nici pe departe satisfăcător.

O metodă mult mai eficientă de uscare a gazului măsurat s-a dovedit a fi un uscător al firmei PERMA PURE. Acest uscător funcționează după principiul așa numitei distilări de permeabilitate. O folie higroscopică din nafion este extrudată în forma unui tub. Nafionul este o membrană ionomeră produsă de firma DU PONT. Astfel de membrane au fost produse în ultimii 15 ani în măsură tot mai mare. Ionomeri și copolimeri cu până la 15 % pondere moleculară de ioni sunt o categorie interesantă deoarece caracteristicile copolimerilor ar putea fi modificate esențial prin adăugarea unor ioni. Chiar și o pondere mică duce la membrane, ale cărui coeficient de difuziune pentru apă este mult mai mare în comparație cu a polimerilor neionici [B. Thalmann, 1987].

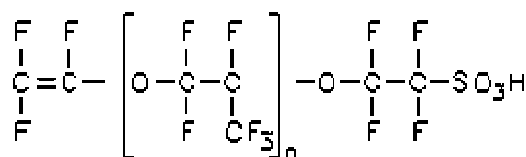


Fig. 4.9: Membrană-Nafion [Ansyco, 2008].

Tuburile de nafion sunt adunate într-un mănunchi și protejate de o țevă, astfel încât exteriorul lor să fie înconjurat de sticlă uscată. Forța motrică pentru distilarea de permeabilitate este gradul de concentrație dintre aerul de spălare uscat și gazul măsurat umed. Diferența rezultată în presiunea vaporului de apă în ambele părți ale membranei duce prin permeabilitate la reducerea conținutului de vapor de apă în gazul umed. Parametrii responsabili pentru uscare sunt geometria uscătorului, concentrația de vapor de apă în gazul măsurat și cel de spălare, precum și temperatura, presiunea și viteza de curgere a gazului măsurat și a celui de spălare.

- presiune:

Pentru uscarea continuă este necesar ca debitul de volum actual a gazului uscat să fie de 1,5 ori mai mare decât cel al gazului măsurat umed. Compresia gazului măsurat în uscător reduce debitul de volum al acestuia – o reducere a presiunii gazului de spălare crește debitul de volum al acestuia. Prin presiunea gazului de măsurare și a celui de curățare se pot deci optimiza procesele de uscare. Trebuie însă evitat, ca la compresia gazului măsurat umed să nu se producă condens.

- temperatură:

Pentru a înțelege influența temperaturii este necesar să observăm mai atent procesul de uscare. Apa polară se scurge în grupa acizilor sulfonici și se depozitează acolo. Acest proces se derulează exoterm. Prin diferența de presiune parțială a apei din gazul măsurat și din gazul uscat, apa se transportă în faza cu presiune parțială scăzută. Evaporarea apei din gazul de curățare se derulează endoterm. Astfel eficiența uscătorului este mai mare când temperatura este cât mai scăzută. Dacă apa condensează pe interiorul tubului, prin temperatura scăzută a condensării se extrage local căldură pe partea de gaz de spălare, astfel încât apa continua să condenseze punctual. Din acest motiv este imperios necesar ca uscătorul să funcționeze peste temperatura punctului de rouă a gazului. Se recomandă instalarea unui gradient de temperatură pe lungimea uscătorului, deoarece temperaturile ridicate pot influența gradul de eficiență a uscătorului. În acest sens se poate încălzi prima treime a uscătorului, lăsând ultimele două treimi la temperatura camerei. Mai există și varianta montării în cascadă a mai multor uscătoare la temperaturi descrescătoare. Imaginea următoare arată influența temperaturii asupra procesului de uscare în condițiile unui punct de rouă de intrare crescător.

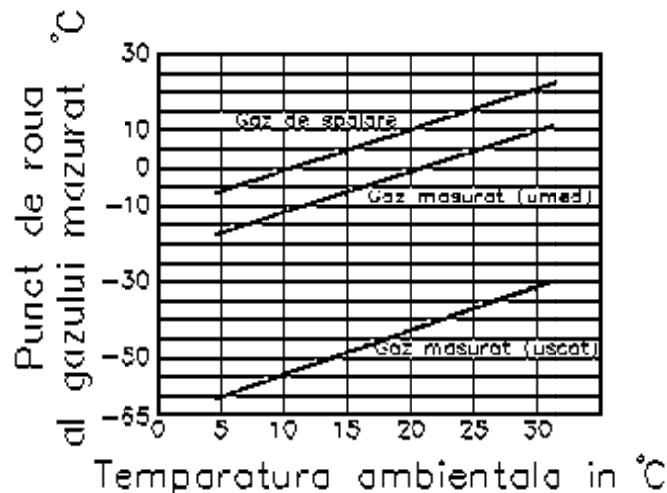


Fig. 4.10: Influența temperaturii asupra uscării în condițiile unui punct de rouă de intrare crescător [Ansyco, 2008].

Geometria uscătorului:

Dacă temperatura, presiunea și fluxul de gaz sunt constante, atunci capacitatea de uscare este dependentă doar de geometria uscătorului. Un rol important în acest sens îl joacă volumul intern, suprafața și volumul țevii exterioare. Următoarea expunere grafică arată legătura dintre reducția de apă și durata de expunere a probelor în tub.

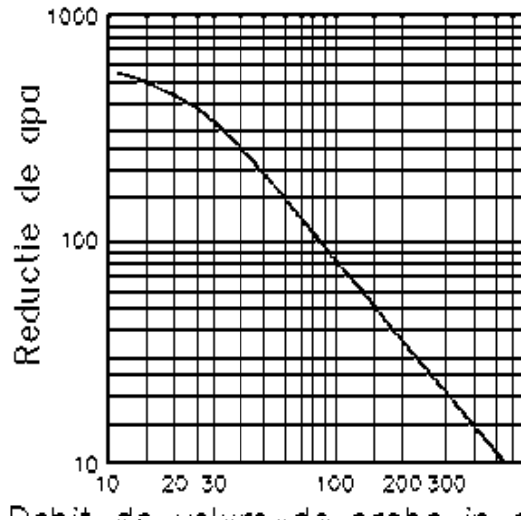


Fig. 4.11: Reducția de apă în directă legătură cu durata de expunere a probelor în tub [Ansyco, 2008].

Alegerea unui uscător corespunzător depinde în principiu și de caracteristicile chimice ale gazului măsurat. Se va ține cont în special de comportamentul coroziv și de efectele de depunere pe pereți, care pot apărea în țeava exterioră, în racordurile cu filet și în materialul pentru inserții.

Selectivitatea procesului de uscare depinde de asemenea foarte mult de caracteristicile chimice ale gazului măsurat. Cu cât sunt mai asemănătoare reacțiile substanței de cele ale apei, cu atât mai mare este pericolul, ca substanța să fie eliminată din probă odată cu apa. Pe lângă pierderile rezultate de transferul prin membrană pot avea loc și reacții la grupa de acizi sulfonici.

Uscătorul este un PD 1000 din 50 de tuburi de nafion individuale cu o lungime de 20" și închideri din aluminiu învelit în PTFE, pentru a evita efectul de depunere. Acest uscător este învelit într-o manșetă de încălzire, care nu permite condensarea apei. Gazul de spălare este încălzit la o temperatură de încălzire de 40°C și temperatură de intrare de 10°C până la 35°C, până când curge în uscător.

Valori:	Temperatura de ambient:	$T = 10^{\circ}\text{C}$
	Densitate:	$\rho = 1,25 \text{ kg/m}^3$
	Vâscozitate cinematică:	$\nu = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
	Capacitate de încălzire specifică:	$c_p = 1,005 \text{ kJ/kgK}$
	Conductibilitate de căldură:	$\lambda = 0,026 \text{ W/mK}$
	Temperatură de încălzire:	$T = 40^{\circ}\text{C}$
		$\rho = 1,13 \text{ kg/m}^3$
		$\nu = 17,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
		$c_p = 1,000 \text{ kJ/kgK}$
		$\lambda = 0,0271 \text{ W/mK}$

Viteza fluxului: $w = \frac{\dot{V}}{A}$ (4.13)

$$\dot{V} = 4 \text{ l/min}$$

$$A = \frac{D^2 \cdot \pi}{4} = 12,57 \text{ mm}^2 \quad (4.14)$$

$$D = 4 \text{ mm}$$

$$w = 5,3 \text{ m/s}$$

Numărul Reynolds: $Re = \frac{w \cdot D}{\nu} = 1594$ (4.15)

$$= 0,0271 \text{ W/mK}$$

$$w = 5,3 \text{ m/s}$$

Flux laminar

Pornire hidrodinamică: finalizată pentru $Re (D/L) < 20$
 $L = 420 \text{ mm}$
 $Re (D/L) = 15,2$ (4.16)

Finalizată hidrodinamic (profilul de viteză este prezentat în fig.) [U. Grigull 1979].
 Pornire termică: finalizată pentru $Pe = Re Pr (D/L) < 0,1$

$$Pr = \frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} = 0,64 \quad (4.17)$$

$$Pe = 9,76$$

Pornire termică nefinalizată.

Flux laminar conceput hidrodinamic după Hansen [F. Mayinger, K. Stephan, 1986]:

Număr Nusselt: $Nu = (3,65 + \frac{0,19 \cdot Pe^{0,8}}{1 + 0,117 \cdot Pe^{0,467}}) \cdot K_{Pr}$ (4.18)

Corecția indicelui de material: $K_{Pr} = (\frac{Pr}{Pr_w})^{0,11} = 0,99$ (4.19)

Numărul Prandtl de pe pereți: $Pr_w = 0,71$
 $\Rightarrow Nu = 4,53$

Coeficientul de transfer de căldură: $\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{D} = 29,4 \text{ W/m}^2\text{K}$ (4.20)

$$T(z) = T_\infty + (T_0 - T_\infty) \exp\left(-\frac{\alpha \cdot U \cdot z}{\rho_w \cdot A \cdot c_p}\right) \quad (4.21)$$

Temperatură finală: $T(z=L) = 35,3^\circ\text{C}$

Indice de materiale din Kuchling, 1988.

Reglarea temperaturii manșetei se face, ca și la sondă și ciclon, printr-un regulatorul extern, însă încălzirea uscătorului e permisă doar până la maximum 140°C .

4.4. Suportul filtrului

Filtrele au sarcina de a reține într-un mediu particulele solide dintr-o suspensie.

În decursul filtrării se formează pe filtru o turtă cu un volum relativ de goluri ε_k . Deoarece în turta filtrului există în general un flux laminar, se poate calcula pierderea de presiune Δp după cum urmează [A. Mersmann, 1993]:

$$\Delta p = 72 \cdot k \cdot \frac{w \cdot \eta_c \cdot (1 - \varepsilon_k)^2 \cdot L}{2 \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon_k} \quad (4.22)$$

- d_p : Diametrul particulelor
 η_c : Vâscozitate
 L : Grosimea turtei
 w : Viteza de curgere
 k : Constanta Kozeny ($k \approx 5$)

Creșterea turtei de filtru în timp se poate calcula printr-un bilanț al materialului solid:

$$\begin{array}{ccc} A \cdot dL \cdot (1 - \varepsilon_k) & = & \dot{V}_{\text{susp}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{susp}}) \cdot dt \quad (4.23) \\ \text{Creșterea volumului} & & \text{Scăderea volumului} \\ \text{materialului solid în turtă} & & \text{materialului solid în suspensie} \end{array}$$

- \dot{V}_{susp} : Debit volum suspensie
 $\varepsilon_{\text{susp}}$: Volum de goluri înainte de turta de filtru

$$dL = \frac{\dot{V}_{\text{susp}}}{A} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{\text{susp}})}{(1 - \varepsilon_k)} \cdot dt \quad (4.24)$$

Această ecuație diferențială se poate rezolva ușor pentru $\dot{V}_{\text{susp}} = \text{const.}$ sau $\Delta p = \text{const.}$

Filtrul utilizat în acest caz este un filtru de fibră de sticlă al firmei WHATMAN, care este eficient pentru debite de volum mari de peste 40 l/min. Acest filtru de fibră de sticlă are o grosime de 450 μm și filtrează particule de peste 0,3 μm în proporție de 99,9% [M. Possanzini, 1984]. Filtrul are un diametru de 47 mm și o suprafață efectivă de filtrare de 12 cm^2 .

Suportul filtrului este prins în șuruburi printr-un racord din PTFE direct de denuder. La fabricarea suportului s-a avut în vedere să fie ușor de operat și schimbat. Piese individuale, care intră în contact cu gazul măsurat, înainte de a fi trecut prin filtru, sunt din PTFE, garniturile de etanșare din viton iar celelalte piese din 1.4571. Suportul filtrului este compus dintr-o gură în care se lărgeste secțiunea debitului la diametrul filtrului de 47 mm, pentru a utiliza toată suprafața filtrului. Pentru a putea scoate și introduce filtrul cu ușurință cu mâna, fără a-l deteriora, s-a prevăzut o piesă interschimbabilă, în care este montat filtrul. Această piesă este fixată cu un ajustaj și se poate scoate cu ușurință. În afară de filtru, el mai conține o sită suplimentară, de asemenea fabricată din 1.4571, deoarece gazul măsurat

poate încă conține acizi agresivi. O casetă din PTFE, care este înșurubată în piesa de închidere, fixează piesele și produce presiunea necesară pentru a etanșa piesa interschimbabilă și gura prin inelele+O din viton.

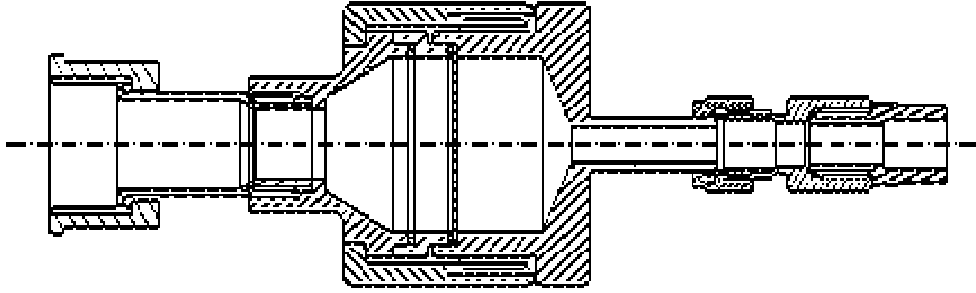
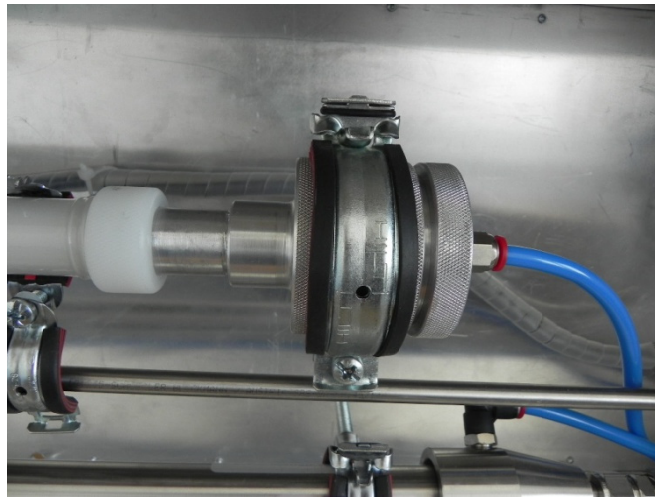


Fig. 4.12: Structura suportului de filtru.



Poza 4.3 Support de filtru

Spre închidere, secțiunea se închide din nou până la 8 mm. Pe piesa de închidere este fixat cu un inel de prindere un racord cu filet, fabricat de firma SWAGelok. Acest racord are un filet interior de 1/4", în care este înșurubată o piesă cu șaibă a unei cuple rapide, fabricată de firma CPC. Aceasta permite scoatere suportului de filtru cu o singură mână.

4.5. Caseta

Caseta trebuie să îndeplinească diverse cerințe, trebuie să fie stabilă și, pe cât posibil, să fie mică și ușoară. Pentru a îndeplini aceste cerințe s-a utilizat aluminiu, în primul rând pentru că este foarte ușor și pentru că deține o rigiditate

relativ ridicată. Caseta trebuie să susțină, pe lângă componentele interne, și sonda înșurubată de pe exterior. Sonda are o greutate de aprox. 5 kg, iar prin lungimea de 750 mm ar putea suporta solicitări mari în cazul unor șocuri. Datorită componentelor interne precum ciclonul, uscătorul, denuderul și suportul de filtru caseta trebuie să aibă o lungime de 950 mm, o înălțime de 300 mm și o lățime de 200 mm. Pe lungime sunt montate uscătorul și denuderul. Împreună aceste piese cântăresc aprox. 6 kg, greutate care necesită o placă de o rigiditate crescută la o asemenea lungime. Stabilitatea casetei mai este afectată și de faptul că trebuie să fie ușor de deschis, pentru a se putea înlocui ușor filtrul și denuderul. Pentru a obține rigiditatea necesară, pereții sunt confecționați din aluminiu de 2 mm și fixați cu șuruburi în bare de 15x15 mm. Pentru a putea schimba filtrul și denuderul cu ușurință, capacul este prevăzut cu 2 balamele pentru deschidere și cu două încuietori pentru blocare. Capacul este așezat pe o bandă de cauciuc, care este ținută sub presiune de încuietori, pentru a evita orice zgomot supărător. Colierul sondei este întărit suplimentar prin bare de 15x15 mm, în care sunt tăiate fileturi. În aceste fileturi sunt înșurubate pe exteriorul sondei șase șuruburi M8, care sunt fixate cu contrapiulițe. Uscătorul și denuderul sunt prinse prin coliere pe aceeași parte, pe lungimea casetei, pentru a putea deșuruba cu ușurință partea opusă. Acest lucru permite reparații și în mod special curățarea casetei și a componentelor din interiorul acesteia. Pe reversul casetei sunt amplasate cu ajutorul unor coliere speciale cele 3 stechere cu 7 ieșiri pentru regulatoarele de căldură. În plus, există o cuplă rapidă pentru gazul măsurat, la care este legată și suportul de filtru.

Patru cuple rapide sunt responsabile pentru alimentarea și evacuarea gazului de spălare pentru uscător. Deoarece racordurile de pe peretele din spate sunt înscrispionate cu litere autoadezive, peretele a fost acoperit cu o folie autoadezivă transparentă pentru a proteja inscripțiile. Patru picioare elastice vor proteja suprafețele de orice deteriorare pe care va fi așezată caseta și vor amortiza vibrațiile. Fundul casetei este atât de stabil încât oricând se mai poate monta un suport sau un colier pentru un stativ suplimentar.

4.6. Unitatea de comandă și reglaj

În unitatea de comandă și reglaj sunt încorporate toate componentele prin care pot fi influențate procesele și partea de prelevare probe. Acestea sunt regulatorul de căldură, regulatorul de presiune și debitmetrele.

După ce intră în unitatea de reglaj gazul măsurat curge printr-un debitmetru mic, fabricație firma Fischer & Porter. Debitmetrul cu plutitor are o capacitate de măsură de 0-15 l/min și o scală lizibilă pentru aer la 1 bar presiune totală și 40 °C. Tubul de măsură din sticlă de borsilicat este ușor de înlocuit printr-un mecanism simplu snap-in. Plutitorul și toate piesele care intră în contact cu gazul măsurat sunt din 1.4571. Debitmetrul intră într-o clasă de precizie 4 după DIN 3513, ceea ce înseamnă că, la un debit de 100% (15 l/min), ar da o eroare de 4,0% (0,6 l/min). Pentru a putea regla debitul de volum al gazului de măsurare, s-a montat în interiorul debitmetrului un ventil cu ac din 1.4571.

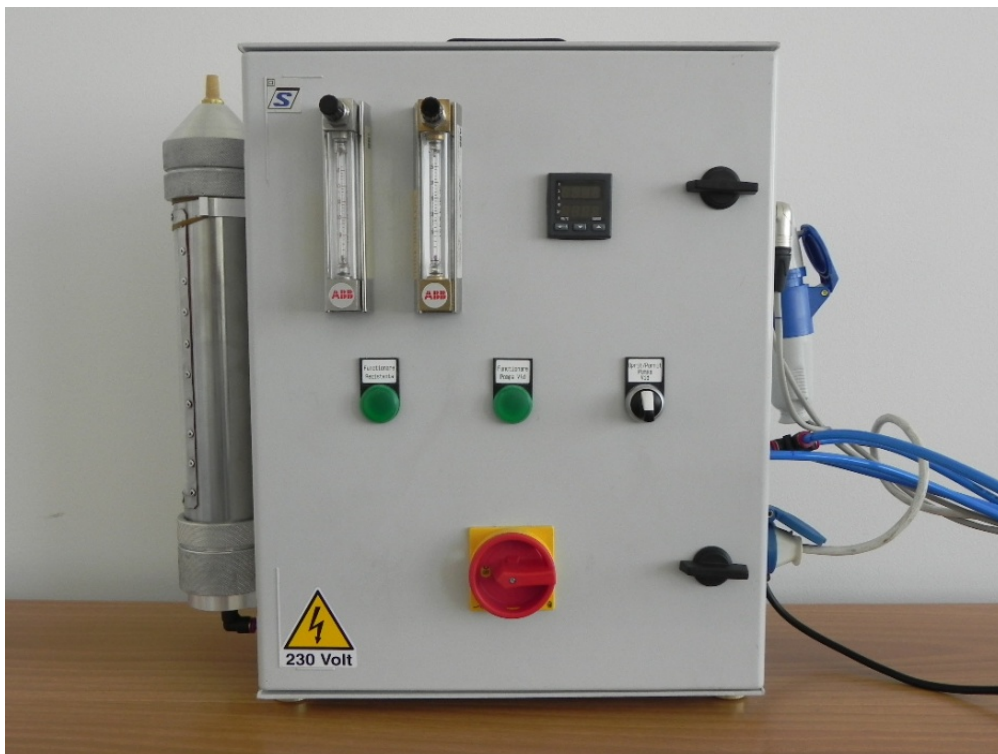
După debitmetru, gazul măsurat curge prin contorul de gaz montat în exteriorul unității de reglaj, în care se contorizează întregul volum de gaz măsurat. Contorul de gaz are un debit de volum maxim de 100 l/min, și un debit de volum minim de 0,65 l/min. Presiunea maximă este de 1,5 bar, cea mai mică cantitate lizibilă fiind 0,1 l. Racordurile inițiale sunt înlocuite prin adaptoare cu fileturi

interioare de 1/4" NPT, în care sunt înșurubate racorduri rapide pentru furtunuri, pentru o montare mai facilă.

Aerul uscat destinat spălării uscătorului de permeabilitate curge din dispozitivul de adsorbție în unitatea de reglaj și se separă printr-o piesă în T. Cele două fluxuri curg separat prin debitmetrul descris mai sus, fabricat de firma Fischer & Porter. Capacitatea de măsurare este aici însă 0-9 l/min. Scala este și aici direct lizibilă pentru aer la 20 °C și 1 bar presiune totală. Reglajul debitului se face din nou prin ventile cu ac.

Aerul destinat spălării care se întoarce din uscătoare, este returnat printr-un cot T și curge spre indicatorul de vid. Pentru a păstra un control asupra vidului s-a montat după uscătoare un manometru de vid fin. Aparatul de măsură, fabricat de firma neoLab este comutat în serie și funcționează fără mercur. Presiunea poate fi citită de pe o scală în gradații de câte 10 mbar. Vidul se reglează printr-un ventil cu ac, fabricat de firma NUPRO, prin care se dozează aportul de aer din exterior.

Temperatura pentru sondă, ciclon și uscător se reglează prin regulatoare de căldură identice, fabricate de firma HORST. Regulatorul este unul de tip PD, electronic, cu senzor de temperatură integrat. Este fabricat special pentru cazuri în care regulatorul trebuie separat de conducta de încălzire. Pentru a asigura o deconectare sigură, independent de racordul de fază, s-a montat în regulator un releu cu 2 poli.



Poza 4.4: Unitatea de comandă și reglaj.

Clasificarea contactelor la doza de ieșire:



Poza 4.5: Clasificarea contactelor la doza de ieșire.

Caseta unității de reglaj este formată la fel ca și unitatea de măsură, din aluminiu. Pereții sunt construiți din plăci groase de 2mm, care sunt înșurubate pe profilele de aluminiu. În partea din față sunt montate regulatoarele de căldură, aparatele de măsură a debitului de volum și manometrele. De asemenea în partea din față este montat și comutatorul de curent pentru întreaga casetă. Pe partea din spate se găsește ieșirea cablului de curent. Racordul la curent este un ștecher cu 2 poli și contact protejat, ceea ce constituie avantajul de a nu avea cabluri care ies din carcasă și de a nu fi nevoie de coliere de prindere pentru cabluri. În interior există un ștecher multiplu, la care sunt conectate regulatoarele de căldură. Pe lateral sunt cuplele rapide pentru furtunuri și racordurile pentru regulatoarele de căldură.

Două racorduri sunt pentru contorul de gaz, unul pentru dispozitivul de adsorbție, unul pentru gazul măsurat și patru pentru gazul de spălare. Dispozitivul de adsorbție este de asemenea montat în lateral.

4.7. Dispozitivul de adsorbție

Pentru ca uscătorul de permeabilitate, care uscă gazul măsurat, să atingă capacitatea maximă de uscare, acesta trebuie spălat cu aer uscat. Aerul necesar (cca. 0,6 m³/h) acestui procedeu se produce prin aducerea aerului din atmosferă în dispozitivul de adsorbție.

4.7.1. Teoria sorpției

Prin sorpție se înțelege în general preluarea unei substanțe (substanță adsorbită) printr-un material solid sau lichid (adsorbant). Se deosebesc următoarele procedee de sorbție [A. Mersmann, 1980]:

Absorbție:

Substanța adsorbită este un gaz iar adsorbantul un lichid. În acest fel substanța adsorbită pătrunde în adsorbant și formează o soluție, iar cantitatea preluată este proporțională cu masa adsorbentului.

Chemosorbție:

Substanța adsorbită este legată chimic de adsorbant. Adsorbantul poate fi o substanță solidă sau lichidă, de ex. asimilarea dioxidului de carbon în var sau a vaporilor de apă în acidul sulfuric.

Adsorbția:

Substanța adsorbită poate fi un gaz, vapori sau chiar și un lichid, pe când adsorbantul este un corp solid. Materialul depus se numește în acest caz adsorbat, pe când substanța solidă se numește adsorbent. Adsorbția se întâlnește pe toate suprafețele, și se bazează pe faptul că moleculele sunt atrase de forțele suprafețelor și reținute. Aceste forțe de suprafață sunt forțe de atracție van der Waals. Dacă un corp este fisurat sau are o fisură, o crăpătură sau goluri capilare, vaporul poate condensa în aceste goluri și în felul acesta se vorbește despre condensare capilară. În practică adsorbția și condensarea capilară au loc în permanență simultan, deoarece suprafețe mari ca de ex. al silicagelului se formează prin capilare.



De mare importanță tehnică sunt și următorii adsorbenți prezentați în tabelul 4.1.

- hidroxid de aluminiu. Este un adsorbent des folosit în scopuri farmaceutice, care se poate obține sub formă de pudră uscată sau pastă.
- gel de oxid de aluminiu. Se găsește sub formă de bilă, se poate utiliza în prezența bazelor slabe, însă este sensibil la acizi. Se utilizează la uscarea gazelor sau a lichidelor.
- cărbune activ. În special datorită caracteristicilor hidrofobe acesta este adecvat pentru recuperarea solvenților și pentru îndepărtarea substanțelor organice din gaze și apă.
- silicagel. Acest gel se compune din SiO₂ cuarț amorf, care se găsește sub formă de granule. Este chimic neutru și rezistent la toți acizii. Silicagel este utilizat la uscarea lichidelor și a gazelor.
- sitele moleculare. Acești adsorbenți se pot obține cu pori de diferite mărimi, exact definiți, care fac posibilă o adsorbție selectivă. Domeniile de aplicare sunt uscarea gazelor și a lichidelor până la reducerea conținutului de apă la minim și îndepărtarea selectivă, a monoxidului de carbon sau a sulfului de ex.

Tab. 4.1: Caracteristicile fizice ale diversilor adsorbenti [A. Mersmann, 1980].

Adsorbent	Silicagel (pori înguști)	Silicagel (pori largi)	Sita moleculară	Oxid de aluminiu	Cărbune activ
Formă	bilă	bilă	bilă	bilă	bețișor
Componentă de bază	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C
Mărimea granulei în mm	1-5	1-5	1-5	2-10	3
Densitatea umputurii în kg/cm ³	700-800	400-800	650-900	700-850	300-500
Porozitate în cm ³ /g	0,4	1,0	0,45-0,75	0,61	0,56
Suprafață spec. în m ² /g	600-850	200-400	500-1000	250-350	800-1200
Diametru mediu al porilor în nm	2,1	10	0,3-1	3-3,5	2
Căldură spec. la 20 °C în KJ/(kgK)	0,92	0,92	0,95-1,05	0,85-1,05	0,84
Conductivitate de căldură în W/(mK)	0,2	0,2	0,13	0,12	-

Ca și aparate de contact se utilizează aproape în exclusivitate procese discontinue, deoarece este dificil să alimentezi continuu un adsorbent printr-un aparat. Doar când se spală concentrații foarte mici cu ajutorul adsorbției se pot utiliza straturi mobile.

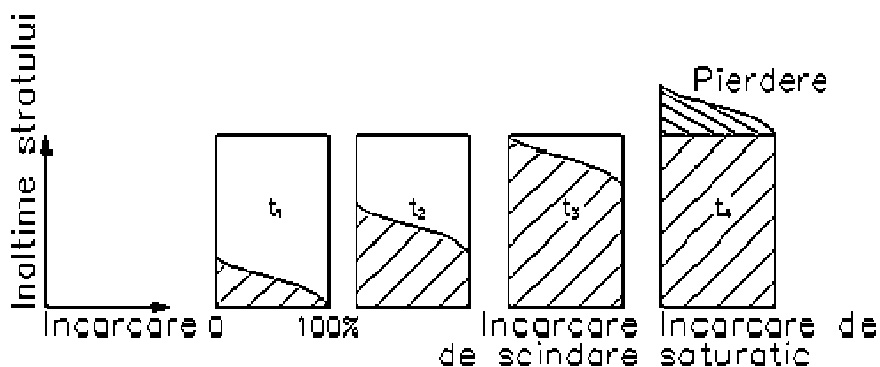


Fig. 4.13: Procesul progresiv de adsorbție într-o coloană [A. Mersmann, 1980].

Adsorbția se declanșează prin caracteristicile energetice ale suprafeței de separație a celor două faze. În acest strat de separație asupra adsorbatului acționează forțe negative și pozitive electrostatice, precum și forțe de dispersie. Se poate discuta despre adsorbție, spre deosebire de cristalizare sau condensare, doar dacă concentrația de fluid este mai mică decât concentrația de saturație. Asta înseamnă, în cazul unui gaz, că presiunea parțială este mai mică decât presiunea de saturație la temperatura curentă. În cazul lichidelor concentrația trebuie să fie mai mică decât concentrația de saturație la temperatură stabilă. Din acest motiv, pentru a descrie echilibrul, de regulă se indică saturația relativă în corelație cu încărcarea X a fazei solide.

$$X = \frac{g_{\text{Adsorbat}}}{g_{\text{Adsorbent}}}$$

Dacă $\varphi=1$, nu se mai produce adsorbție, ci condensare sau cristalizare. Echilibrele de adsorbție pot fi reprezentate prin izoterme, izobare sau izostere de adsorbție.

Diversele sisteme de pori, precum și interacțiunile dintre fazele fluide și solide au ca efect procese foarte diferite ale izotermelor:

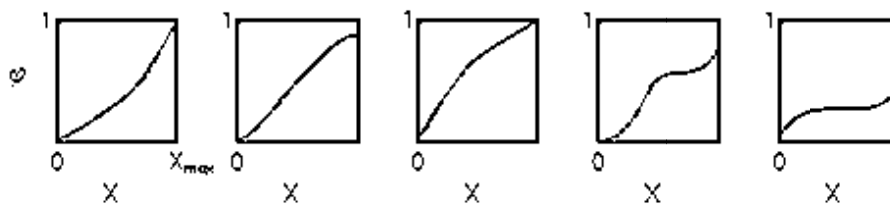


Fig. 4.14: Diverse forme de izoterme de adsorbție

Pentru descrierea acestor constante de echilibru există diverse forme de calcul [A. Mersmann, 1993]:

FREUNDLICH a găsit ecuația empirică pentru încărcarea la temperatură constantă:

$$X_{gl} = a \cdot p^n \quad (4.25)$$

X_{gl} : încărcare echilibrată

a, n : Constante empirice

p : Presiunea parțială a gazului sau vaporilor

Această ecuație este valabilă doar pentru presiuni parțiale.

Pentru concentrații mici și mari, respectiv presiuni parțiale, se calculează după LANGMUIR ceva mai exact:

$$X_{gl} = X_{\text{mon}} \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (4.26)$$

X_{mon} : Încărcarea adsorbentului la o acoperire monomoleculară

b : Constantă empirică

Ceva mai complicată dar și mai exactă este în schimb calculația după BET (Brunauer, Emmet, Teller):

$$\frac{X}{X_{\text{mon}}} = \frac{c \cdot \varphi}{1 - \varphi} \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot \varphi^n + n \cdot \varphi^{n+1}}{1 + (c-1) \cdot \varphi - c \cdot \varphi^{n+1}} \quad (4.27)$$

n : numărul straturilor de molecule

În timpul adsorbției se produce prin modificare de fază și prin căldura de priză o creștere de temperatură considerabilă. Abia în cazul în care există o încărcare mare, când căldura de sorbție se apropie de căldura de condensare, dispare căldura de priză (fig. 15).

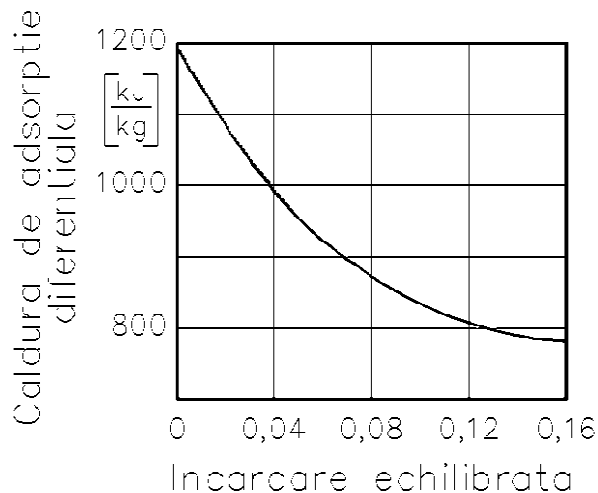


Fig. 4.15: Căldura de adsorbție diferențială a etilenei față de cărbunele activ, în funcție de încărcare.

În timpul adsorbției, căldura degajată în timpul procesului de modificare de fază este utilizată ca unitate de măsură pentru dimensiunea interacțiunilor dintre substanța adsorbită și adsorbent. Căldura de priză este cu atât mai mare cu cât sunt porii mai fini.

4.7.2. Implementare tehnică

În momentul proiectării dispozitivului de adsorbție s-a avut în vedere în mod special greutatea mică și capacitatea de uscare a acestuia. Dispozitivul de adsorbție (fig. 4.18) trebuie să producă aer uscat pentru spălare și pentru măsurători de o durată de două ore și mai mult. Debitul aerului de spălare este de aprox. 10 l/min. Ca și agent de uscare s-a utilizat silicagelul fin cu indicator de umiditate. Dacă silicagelul intră în contact cu umiditatea își schimbă culoarea din albastru într-o nuanță ușor roșiatică. În acest fel se poate verifica dintr-o simplă privire în timpul

măsurătorilor, dacă dispozitivul de adsorbție este pe cale să cedeze sau dacă are încă putere de uscare. Pentru a putea observa silicagelul cu ușurință, dispozitivul de adsorbție este fabricat din sticlă acrilică transparentă. Silicagelul a fost ales deoarece are o putere de uscare bună, este rezistent la acizi și se regenerează printr-o simplă încălzire. Corpul adsorberului are o lungime de 300 mm și un diametru de 62 mm. De aici rezultă pentru silicagel un volum de 0,9 l, și, la o densitate de umplutură de cca. 70g/100ml, o greutate de 634 g. Fig. 4.16 reprezintă curba de scindare rezultată în teste.

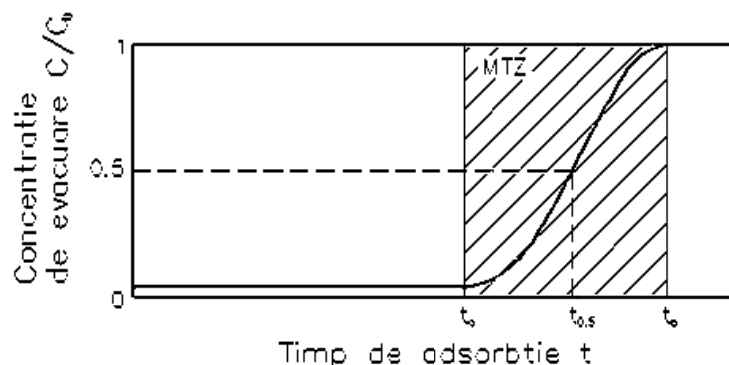


Fig. 4.16: Curba de scindare a dispozitivului de adsorbție

Curba de scindare a fost calculată cu aer saturat de 60°C și cu un debit de volum de 0,6 m³/h. În condiții normale ar trebui să rezulte timpi de funcționare de cel puțin patru ore, până când adsorberul ar ceda. În unitatea adsorberului este montat un filtru, care să rețină particulele mai mari, astfel încât adsorberul să nu se umple de impurități.

Deoarece nu trebuie respectate cerințe speciale, filtrul este tăiat dintr-un material de filtrare utilizat în comerț la hotelurile de uz casnic. Pentru stabilizarea filtrului, și pentru ca fluxul să fie împărțit în mod egal pe tot diametrul, s-au montat înainte și după filtru două table perforate. Componentele sunt montate într-o casetă în această ordine, pentru ca filtrul să poată fi schimbat cu ușurință. Corpul de adsorbție din plexiglas este lipit într-un racord din aluminiu eloxat, în care se găsește și carcasa pentru filtru. Deasupra este înșurubat capacul, în care este înșurubată cupla rapidă pentru furtun.

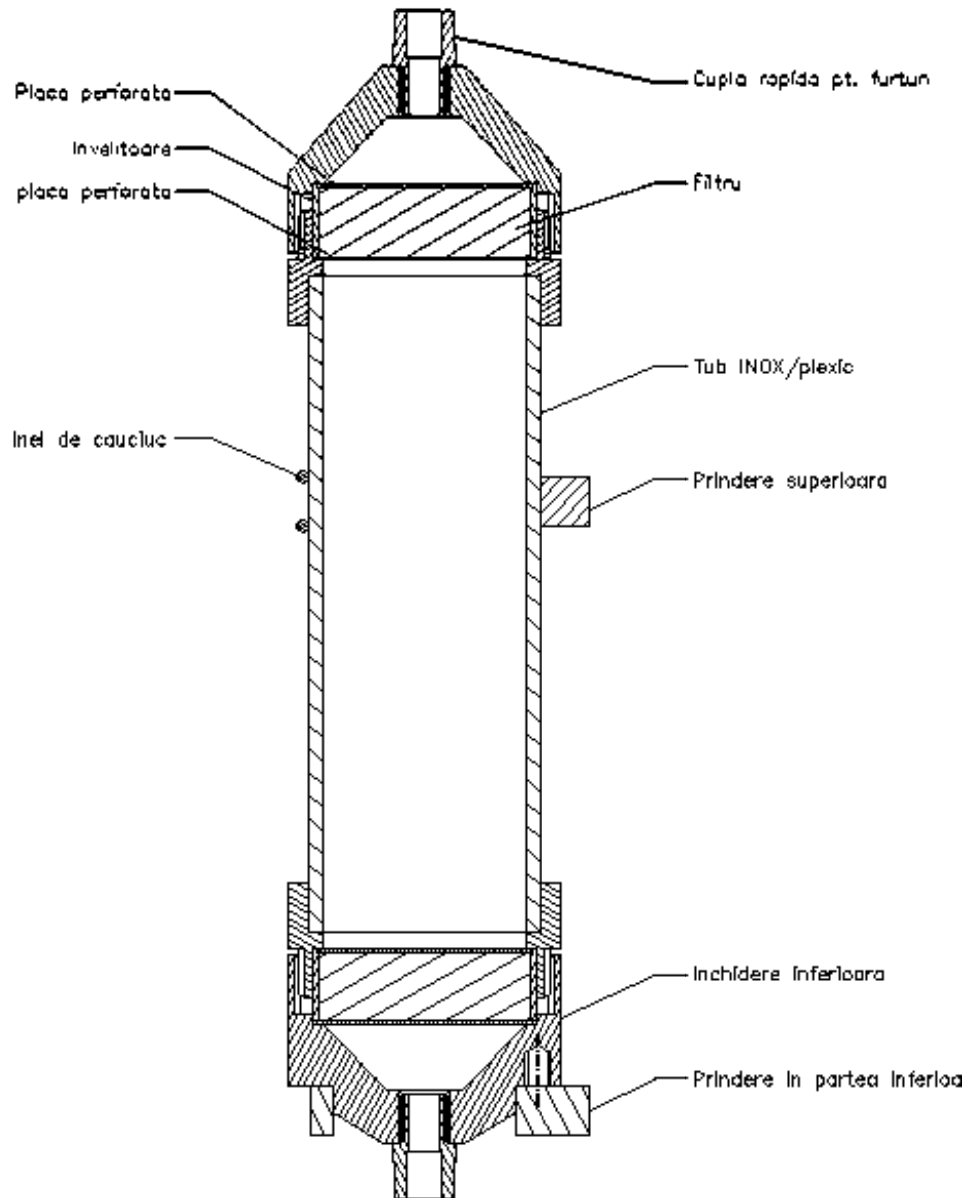
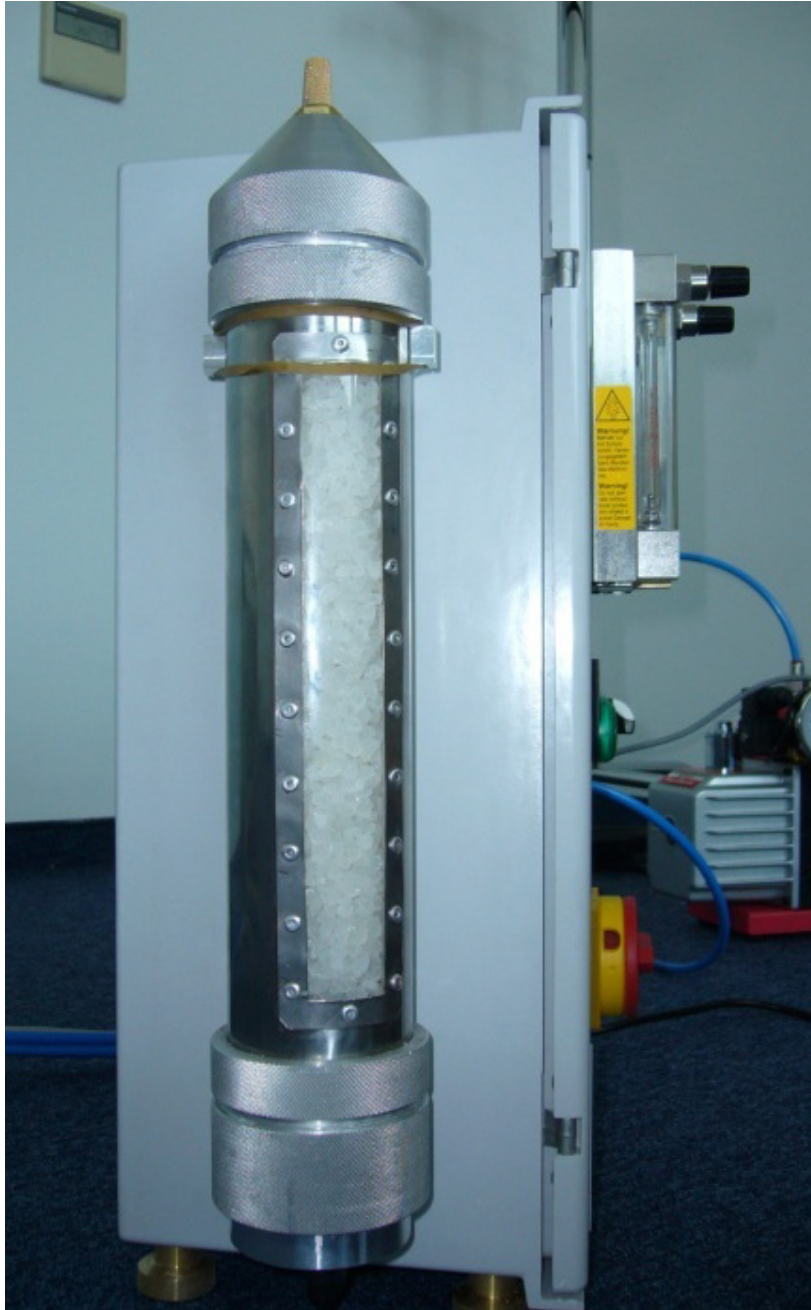


Fig. 4.17: Structura adsorberului.



Poza 4.6 Adsorberul

La capătul adsorberului se găsește tubul de plexiglas, care este de asemenea lipit într-o piesă de închidere din aluminiu eloxat, în care este montat un tub cu un filtru descris mai sus. Filtrul are sarcina de a împiedica transferul de

silicagel sau a altor particule în interiorul aparatului de prelevare probe. Și pe acesta este înșurubat un capac cu o cuplă rapidă pentru furtun.

Pentru fixarea pe carcasa unității de reglaj, acest capac este introdus într-un inel atașat de casetă. În partea superioară adsorberul este fixat cu un inel de cauciuc de o prindere. Dacă se dorește înlocuire adsorberului, trebuie doar îndepărtat inelul de cauciuc și apoi adsorberul se poate scoate din prinderea inferioară. La fel se pot îndepărta și furtunurile atașate prin cuplele rapide. Pentru a putea utiliza adsorberul și în alte aplicații, și pentru a-l putea monta separat, sub capac sunt tăiate fileturi, în care se pot înșuruba picioare.

5. DISPOSITIV DE DIFUZIUNE - DENUDERUL

Denuderul se folosește de ceva vreme deja în tehnica de măsură a substanțelor poluante. El se utilizează la prelevarea selectivă de probe a particulelor sub formă de gaz din aerosoli. Prin selectivitate se diminuează riscul producerii de artefacte. Contaminarea probelor este puțin probabilă, când se utilizează acest aparat, în consecință probele nu trebuie prelucrate în mod laborios. Din acest motiv, denuderul se pretează cel mai bine în prelevarea de probe a compuşilor volatili. În noul sistem de prelevare probe se utilizează pentru prima dată un denuder ca și nucleu al unui aparat pentru măsurarea emisiilor. Sistemul este construit în așa fel, încât funcționarea denuderului să nu fie influențată negativ de condensarea apei sau de particulele existente în gazul rezidual. Astfel rezultă posibilitatea unei prelevări necomplicate și repetabile pentru o multitudine de component organice și utilizări ale acestui aparat. Rezultatele obținute (capitolul 8) arată, că acest sistem este net superior altor metode de prelevare.

5.1. Principiile de bază ale separării prin difuziune

În timpul prelevării de probe trebuie să fie posibilă separarea componentelor sub formă de gaz de cele sub formă solidă. În acest sens se vor utiliza coeficienți de difuziune extrem de diferiți pentru mărimi de particule diferite (vezi fig. 5.1). O mică schimbare în mărimea particulei duce la o modificare considerabilă a coeficientului de difuziune. Într-un tub cu flux laminar, particulele foarte mici difuzează mai rapid către pereți decât particulele mari și se separă acolo. Pereții filmați corespunzător pot fi o suprafață de depunere ideală, sau particulele vor fi reținute prin forțe de adeziune. În acest fel se formează un gradient de concentrație, care menține difuziunea particulelor de gaz către pereții tubului (Fig.5.1).

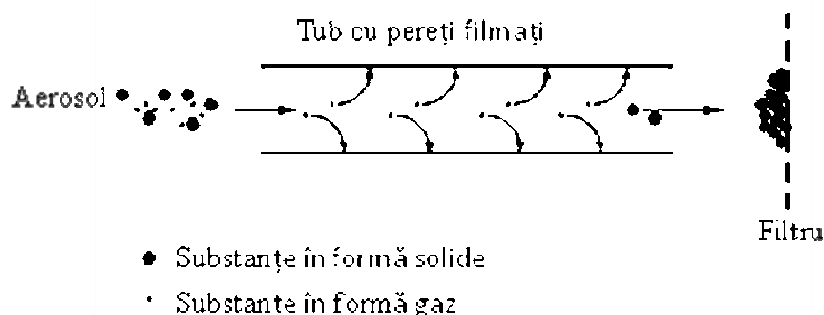


Fig. 5.1: Difuziunea particulelor către pereți în timpul curgerii printr-un canal [D. Klockow, 1987; R. Nießner, 1987].

Procesele de difuziune se pot descrie prin teoria cinetică de gaz. Influențele principale în procesul de difuziune le au temperatura și mobilitatea particulelor [R. Nießner, 1987]:

$$D = k \cdot B \cdot T \quad (5.1)$$

D	:	coeficient de difuziune
k	:	constanta Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
T	:	Temperatură
B	:	Mobilitatea particulelor

$$\text{și } B = \frac{1 + A \cdot \left(\frac{\lambda}{r}\right) + Q \cdot \left(\frac{\lambda}{r}\right) \cdot \exp\left(-b \cdot \left(\frac{\lambda}{r}\right)\right)}{6 \cdot \pi \cdot \tilde{n} \cdot r} \quad (5.2)$$

A, Q, b	:	constante empirice
r	:	raza particulelor
λ	:	distanța medie liberă dintre particule
\tilde{n}	:	vâscozitatea gazului

După cum reiese din ecuația 5.2, odată cu micșorarea razei particulei crește mobilitatea acesteia precum și coeficientul de difuziune. Din acest motiv, denuderul este deosebit de eficient pentru separarea gazelor deoarece coeficientul de difuziune se modifică foarte puțin după o mărime de 1 μm . [N. A. Fuchs, 1964].

Gormley și Kennedy au dezvoltat din a doua lege a lui Fick un calcul matematic pentru pierderea de difuziune a particulelor de gaz din flux [P.G. Gormley, M. Kennedy, 1948]:

$$P = \frac{N_e}{N_0} = 0,819 \cdot \exp(-3,757 \cdot \Delta) + 0,097 \cdot \exp(-22,3 \cdot \Delta) + 0,032 \cdot \exp(-57 \cdot \Delta) + \dots \quad (5.3)$$

$$\text{cu } \Delta = \frac{D \cdot X}{R^2 \cdot \bar{w}} \quad (5.4)$$

P	:	penetrație
N_0	:	concentrația numărului de particule la intrarea în tub
N_e	:	concentrația numărului de particule la ieșire din tub
X	:	lungimea tubului
D	:	coeficientul de difuziune
R	:	raza tubului

\bar{w}	:	viteza liniară medie
V	:	debitul de volum

Această ecuație este valabilă pentru particule sub 2 μm și evident doar în condiții de flux laminar, deci când numerele Reynolds sunt sub 2000. În cazul unui flux turbulent se vor înregistra pierderi de particule iar amestecarea radială se produce mai ales datorită fluxului și nu datorită difuziunii. Pentru a se putea forma un flux laminar ar trebui să existe înainte de denuder o zonă tampon, în care peretele tubului să nu fie filmat. Această porțiune se calculează după cum urmează [M. Ferm, 1979]:

$$L_j = 0,07 \cdot \text{Re} \cdot d \quad (5.5)$$

L_j : zonă tampon
 Re : număr Reynolds
 d : diametru

Pentru particule de peste 0,2 μm calculul se face prin aceeași metodă [P.G. Gormley, M. Kennedy, 1948]:

$$\frac{N_e}{N_0} = 1 - 2,56 \cdot \Delta^{\frac{2}{3}} + 1,2 \cdot \Delta + 0,177 \cdot \frac{4}{\Delta^3} \quad (5.6)$$

cu $\Delta < 0,10$

Din aceste ecuații se poate calcula geometria denuder-ului. În plus se pot calcula pierderile de particule și, dacă se cunoaște eficiența de separare, se pot calcula și coeficienții de difuziune. În fig. 5.2 este reprezentată eficiența de separare $1 - N_e/N_0$ a particulelor pentru un tub orizontal cu o lungime de 50 cm, un diametru de 0,6 cm și un debit de volum de 40l/h.

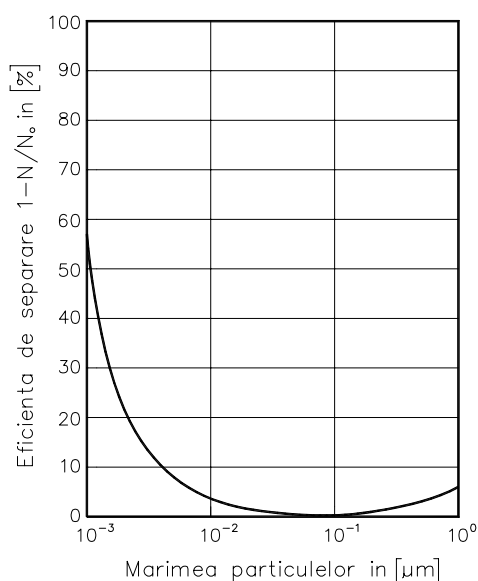


Fig. 5.2: Separarea particulelor într-un tub orizontal în funcție de mărimea particulelor [M. Malejczyk, 1987].

Se poate observa ușor, că separarea particulelor mari scade vertiginos ca apoi să crească din nou. Această creștere se datorează pierderii de particule prin sedimentare. Aceste pierderi se pot calcula după cum urmează [M. Possanzini, 1983]:

$$\frac{N_e}{N_0} = 1 - \frac{2}{\pi} \cdot (2 \cdot \Theta \cdot \sqrt{1 - \Theta^{\frac{2}{3}}} + \arcsin \Theta^{\frac{1}{3}} - \Theta^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt{1 - \Theta^{\frac{1}{3}}}) \quad (5.7)$$

$$\text{cu } \Theta = \frac{3 \cdot v_s \cdot l}{4 \cdot d \cdot \bar{w}} \quad (5.8)$$

v_s : viteza de sedimentare

l : lungimea tubului

d : diametru tubului

\bar{w} : viteză medie lineară

Concluzia este că particulele mari fie trebuie separate în prealabil, fie se montează denuderul pe verticală, pentru a evita această pierdere nedorită. Dacă se dorește separarea tuturor particulelor de gaz, dar lungimea tubului de difuziune să rămână în limite rezonabile, se poate alege doar o rază foarte mică (cca. 6 mm la o lungime de 1 m). Pentru a păstra condiții de curgere laminare, se va admite un flux de până la 3l/min. Datorită debitului de probe atât de mic, timpii de colectare se vor prelungi la câteva ore pentru multe substanțe poluante, care apar doar în cele mai scăzute niveluri de concentrație și care trebuie îmbogățite din acest motiv. În acest timp se formează artefacte și se înregistrează pierderi de adsorbție.

Fluxul se poate mări până la 30 l/min, dacă se utilizează mai multe denudere în paralel. Un dezavantaj ar fi în acest caz volumul crescut de solvenți, care ar trebui utilizați pentru eluțiunea denuderelor. O altă variantă ar fi utilizarea unui așa numit denuder anular. Probele de aer vor fi conduse prin mai multe rosturi inelare dispuse concentric, iar aerosolul poate fi separat fie pe peretele interior sau pe cel exterior. În felul acesta se obține o suprafață de separare mai mare și se poate mări și fluxul de probe. Pentru a calcula numărul Reynolds se înlocuiește diametru d cu grosimea rostului inelar $d_1 - d_2$:

$$\text{Re} = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot \gamma \cdot (d_1 - d_2)} \quad (5.9)$$

F : flux

γ : vâscozitate cinematică

Prin diametrul mărit se pot menține condițiile de flux laminar și în cazul unor debite mai mari. În ecuația lui Gormley und Kennedy se modifică Δ după cum urmează:

$$\Delta_a = \frac{\pi \cdot D \cdot X}{4 \cdot F} \cdot \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1 - d_2} \right) \quad (5.10)$$

Astfel se obține încă un parametru pentru optimizarea denuderului. Pe lângă geometrie și debit de volum se mai poate varia și rostul inelar. Pentru denuderul anular fluxul poate ajunge până la 40 l/min. Possanzini a modificat ecuația lui Gormley und Kennedy pentru a calcula eficiența de separare [M. Possanzini, 1984]:

$$\frac{N_e}{N_0} = A \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta_a) \quad (5.11)$$

A și α sunt valori empirice, care trebuie calculate separat. Winiwarter a modificat modelul de difuziune al lui Fick și a conceput următorul calcul N_e/N_0 pentru denudare anulare [W. Winiwarter, 1989]:

$$\frac{N_e}{N_0} = A_0(k) \cdot \exp(-\alpha_0^2 \cdot \Delta_a) + A_1(k) \cdot \exp(-\alpha_1^2 \cdot \Delta_a) + A_2(k) \cdot \exp(-\alpha_2^2 \cdot \Delta_a) + \dots \quad (5.12)$$

Valorile lui A și α sunt reprezentate în funcție de d_1/d_2 în fig. 5.3 și 5.4 [W. Winiwarter, 1989].

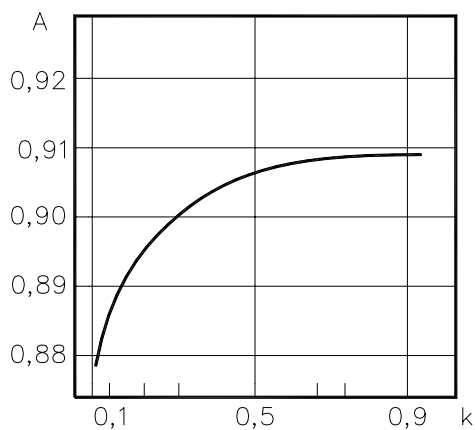


Fig. 5.3: Valori pentru A în funcție de k.

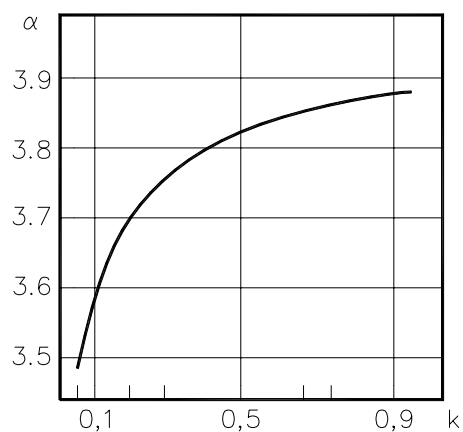


Fig. 5.4: Valori pentru α în funcție de k.

În condițiile în care $k=0$, este vorba de un tub, dacă $k=1$, e vorba de plăci paralele.

Și lungimea de intrare L_i trebuie recalculată:

$$L_i = 0,04 \cdot x_a \cdot Re \quad (5.13)$$

cu
$$x_a = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (5.14)$$

Din motive constructive deseori se renunță la această lungime. Deoarece de obicei lungimea de intrare este foarte scurtă, nu are o influență foarte mare asupra separării de particule. [P. K. Dasgupta, 1990].

Din păcate în denuderul anular au loc turbulențe datorită modului de fixare a tuburilor. Astfel particulele mai mari ($> 2,5 \mu\text{m}$) sunt reținute în sistem iar ecuațiile de mai sus nu mai sunt valabile decât condiționat. Pentru a evita acest lucru, particulele mari se pot separa de la început. Avantajul principal constă în debitele mai mari în comparație cu denuderile simple și un volum considerabil mai mare de solvenți pentru eluțiune.

5.2. Aplicare practică

În sistemul de prelevare probe se utilizează un denuder anular cvadruplu (Fig. 5.5). Tuburile de sticlă individuale sunt menținute fix prin perle de sticlă topită. Denuderul are o lungime de 240 mm și un diametru extern de 28 mm. Diametrul extern al tuburilor interne sunt 10 mm, 14 mm, 18 mm și 22 mm. Rosturile inelare au o grosime de 1 mm, la fel ca și tuburile de sticlă. Zona de tampon este inclusă în adaptorul din PTFE, care face trecerea de la uscător la denuder.

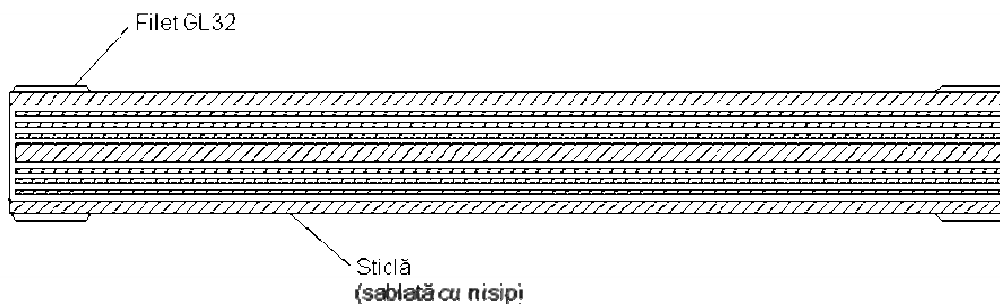


Fig. 5.5: Denuder inelar cvadruplu



Poza 5.1. Denuderul

Pentru ca pereții să fie o zonă de depunere ideală pentru aldehide, aceștia sunt acoperiți cu dinitrofenilhidrazină de 2,4 (DNPH). Pentru a obține o aderență mai bună a soluției DNPH pe suprafață, tuburile de sticlă sunt sablate cu nisip.

Pentru a descoperi care este influența compușilor în formă solidă, se testează denuderul cu un aerosol. Ca și aerosol s-a pulverizat în azot o soluție de acid tartric și nicotină., deoarece compoziția și stabilitatea acestei sări este verificată. Numărul de particule și spectrul de mărimi s-au stabilit prin utilizarea unui Aerodynamic Particle Sizer (TSI 3310) și a unui numărător de nuclee (TSI 3020). Acest debit de volum se usucă cu ajutorul unui uscător de difuziune cu silicagel iar apoi se transferă în denuder. După denuder se controlează din nou concentrația de particule și se elimină aerosolul printr-un filtru. În timpul acestui procedeu nu s-au putut stabili diferențe, iar dintr-o verificare cromatografică a filtrului și a denuderului de după extragere, rezultă că practic nu există pierderi de particule.

5.3. Evaluarea denuderului

Pereții denuderului se acoperă cu 2,4 dinitrofenilhidrazină pentru aderență. Denuderul se umple cu soluție și apoi după golire se usucă cu azot. Soluția utilizată este compusă din 100 ml acetonitril (CH_3CN), care este tratat cu 200 μl acid fosforic (H_3PO_4) și cu 59,7 mg DNPH (cu 33% H_2O). Aproximativ 1 ml de soluție de hidrazonă rămâne pe suprafața sablată cu nisip. Un denuder cu o asemenea suprafață poate fi depozitat fără probleme câteva zile. Dacă se separă aldehide pe pereții acestuia, se produce o transformare la hidrazonă. După prelevarea de probe se etanșează denuderul, iar cuantificarea are loc în laborator. Se eluează hidrazonă cu nitril acetic și se separă pe o coloană de HPLC.

În cadrul procesului de cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC) se pompează sub presiune o fază mobilă printr-o coloană. Separarea amestecului se bazează pe împărțirea fiecărei substanțe în faza staționară (fixă) și cea mobilă

lichidă. Componentele parcurg coloana cu viteză diferită. Capacitatea de separare depinde de lungimea coloanei, de material, de granulație, de temperatură și de viteza debitului [G. Kallinger, 1994].

În condițiile date, timpul pe care îl necesită o substanță pentru a parcurge coloana este constant și se numește timp de retenție. Pe baza acestui timp caracteristic de retenție se pot identifica componentele, însă există și substanțe cu aceiași timpi de retenție.

Pe lângă alegerea soluției de eluțiune, de importanță prioritară mai este și faza staționară din coloană. Faza staționară poate fi fie polară (de ex. silicagel) sau nepolară (gel de silice modificat cu silani de alchil). Coloanele disponibile în comerț au o lungime de 125 până la 250 mm și un diametru de 2 până la 5 mm [H. Bauer, 1986].

După coloană se pot atașa diverși detectori. Ca sistem de detectare se utilizează detectoare UV, spectrometre de masă, spectrofotometre IR, detectoare cu fluorescență și altele asemănătoare [W. Baumann, 1987].

6. STUDIU DE CAZ: OLTCHIM/OLT

6.1. Oltchim S.A.

Oltchim SA a fost fondat în 1966 și, inițial, producea pesticidul Lindan. Ulterior au dezvoltat și alte produse de genul sodei caustice și clorurilor. Prima instalație de producție oxo-alcool a fost pusă în funcțiune în 1975. În 1999, aceeași instalație a fost modernizată și mărită la o capacitate de 52.000 ton/a. Începând cu anul 1990 Oltchim a devenit o societate pe acțiuni, cotate la bursa din București. Structura acționaratului actual arată după cum urmează:

Statul român:	54,8%
Nachbar Services:	14,0%
PCC:	13,0%
Acționari mici:	18,2%

Produsele Oltchim se exportă în peste 80 țări. În locația din Râmnicu Vâlcea își desfășoară activitatea peste 3400 de angajați. Cifra de afaceri a Oltchim a fost în 2010 de cca. 500 milioane de euro. Paleta de produse cuprinde următoarele:

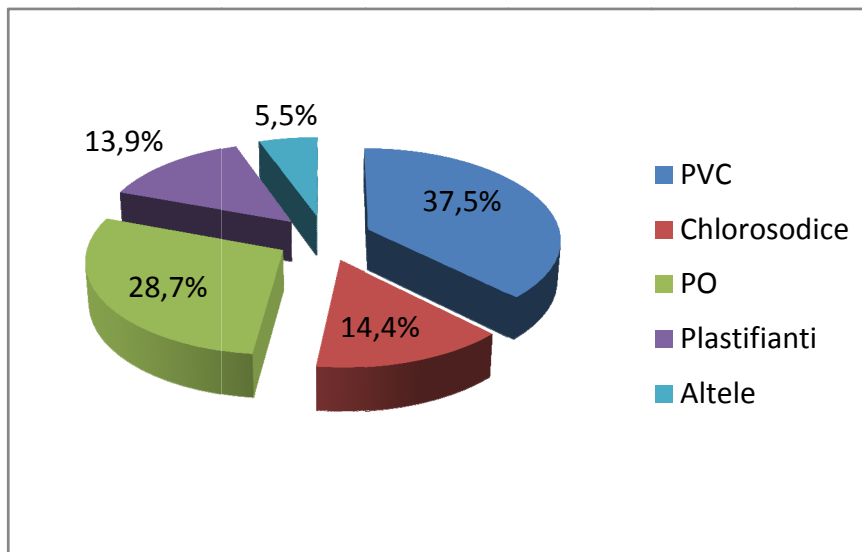


Fig. 6.1 Ponderele produselor în total vânzări



Poza. 6.1: Instalațiile de oxo-alcool în Rm. Vâlcea

6.2. Râul Olt

Râul Olt este un afluent al Dunării, cu o lungime de 615 km. Chiar înainte de vărsarea în Dunăre, Oltul atinge un debit de apă de $190 \text{ m}^3/\text{s}$. Pe Olt s-au construit în total 24 de puncte de acumulare, care au ca scop producția de energie electrică. Primul se găsește chiar în apropierea orașului Făgărașului.

Orașul Râmnicu Vâlcea este amplasat chiar pe malurile râului Olt și, la ieșirea imediată a acestuia din localitate, se află cel mai mare dintre lacuri de acumulare ale Oltului. În imediata vecinătate a acestui lac de acumulare se află combinatul chimic Oltchim.



Fig. 6.2 Olt

6.3. Producția de oxo-alcool

Oxo-alcoolul este o substanță de bază pentru multe produse chimice. Se utilizează ca și solvent sau substanță din care se produce mai departe PVC.

Pentru producerea de oxo-alcooli se adsoarbe monoxid de carbon și hidrogen în olefine. Oltchimul utilizează în acest sens propilenă ca și substanță de bază. Aldehidele care se formează în acest fel se hidrogenează și astfel se produce oxo-alcool. În instalațiile comerciale se amestecă monoxid de carbon și hidrogen în proporție de 1:1 cu olefină pentru a obține produsul intermediar butiraldehida. În a doua etapă se hidrogenează aceste aldehide cu hidrogen pur pentru a obține alcooli.

Oxo-alcooli sunt următorii compuși:

- n-butanol
- 2-etil hexanol
- izononal
- izodecil

Cei mai mari producători mondiali sunt concernele chimice internaționale precum BASF, Dow Chemical, Eastman Chemical și ExxonMobil.

Din motive expuse deja, combinatul chimic Oltchim și râul Olt reprezintă obiecte de studiu ideale. Oltchim este cel mai mare emitent de aldehide din România. Datorită perioadei lungi de nefuncționare odată cu criza economică din 2008, toate cantitățile de aldehide din trecut s-au decompus complet. După repornirea instalațiilor în mai 2011 s-a putut dovedi legătura directă între emisiile

din combinat și poluarea existentă în apele de suprafață din împrejurimi. Datorită vecinătății orașului Rm. Vâlcea este imperios necesar să se urmărească substanțele poluante care reprezintă risc pentru sănătate. În plus, la ora actuală există numeroase studii efectuate în combinatul chimic, inclusiv a concentrațiilor de aldehide. În acest fel există posibilitatea de a compara și a evalua eficiența și utilitatea în depistare a noului sistem de prelevare probe cu cele ale metodelor existente.

7. PROGRAMUL EXPERIMENTAL

Măsurătorile în cadrul Oltchim și în râul Olt au fost efectuate în perioada iunie 2010 și iulie 2011.

În perioada iunie 2010 – septembrie 2010 s-a stabilit o valoare de bază a poluării râului Olt cu aldehide. Poluarea râului cu substanțele poluante provenite din Oltchim nu intră în calcul deoarece instalațiile combinatului chimic au stagnat aproape 2 ani.

Din mai 2011 s-au măsurat concentrațiile de aldehide din Olt respectiv din canalul de deversare al Oltchim în paralel cu repunerea în funcțiune a instalațiilor din combinat. Pentru a putea face legătura dintre valorile măsurate în apă și emisiile din producția de oxo-alcool, s-au captat emisii de aldehide cu ajutorul noului sistem de prelevare probe.

În paralel cu fiecare măsurătoare s-au înregistrat și date meteorologice precum temperatura aerului și viteza vântului.

7.1. Măsurători în râul Olt înaintea repunerii în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool

În perioada iunie 2010 până în septembrie 2010 s-au prelevat probe de apă din 4 locații selectate de pe râul Olt. Pentru o probă A și una B s-au prelevat câte 20 ml apă din 4 secțiuni ale râului, la o distanță de cca. 5 km una de alta (vezi fig. 7.1).

Două dintre locațiile din care s-au prelevat probele, se află în amonte, comparativ cu poziționarea combinatului, o locație se află chiar la gura de scurgere a apelor reziduale din Oltchim, iar ultima locație se află în aval. Scopul a fost de a se preleva o probă de apă în secțiunea cea mai îndepărtată posibil din amonte, fără vreo influență a combinatului chimic sau a orașului Râmnicu Vâlcea asupra acesteia. A doua probă s-a prelevat chiar la ieșirea râului din oraș, pentru a analiza influența proceselor de ardere rezultate din traficul din interiorul orașului, respectiv din încălzirea locuințelor.

În toate locațiile s-au prelevat și s-au sigilat probe de două ori pe săptămână. Probele sigilate au fost răcite și expediate în Germania pentru analiză. Analizele s-au efectuat în Hanovra, Germania, în laboratoarele firmei Wessling GmbH.

Aldehidele au fost separate din apă cu ajutorul unui separator de absorbție. Acestea au fost spălate cu acetonitril și analizate cu ajutorul HPLC-DAD. Procedura este asemănătoare analizelor din faza de gaz a prelevărilor de probe prin denuder.

În probele prelevate s-au căutat următoarele substanțe: formaldehidă, acetaldehidă, propionaldehidă, butiraldehidă, valeraldehidă, hexanaldehidă și acroleină. Odată cu această analiză sunt acoperite toate grupele principale, în special aldehidele, care se preconizează a fi dăunătoare pentru sănătate, ca de ex. formaldehida.

Fig. 7.1: Locații de prelevare probe pe râul Olt

Limita de detectare a tuturor aldehydelor se situează în cazul acestei proceduri în jurul valorii de 40 $\mu\text{g/l}$.

7.2. Sistemul de măsurare existent în combinatul chimic

Prin prelucrarea substanțelor potențial poluante precum clorul, oxidul de etilenă și alte hidrocarburi, Oltchim trebuie să se supună unor rigori stricte, controlate de autorități. Controlul permanent al celor mai importante emisii în aer și apele de suprafață are rolul de a exclude periclitarea mediului înconjurător pe cât posibil și de a garanta respectarea prevederilor legale. În plus, sistemul de analiză a fost în permanență adaptat în funcție de legislația modificată și de posibilitățile tehnice îmbunătățite.

Emisiile sub formă de gaze se captează direct la ieșirea în atmosferă. Anexa 2 oferă o centralizare a măsurărilor existente efectuate asupra emisiilor de la Oltchim.

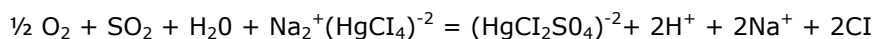
Anexa 1 oferă o centralizare a măsurărilor existente efectuate asupra poluării.

7.3. Metoda de măsură existentă în combinatul chimic pentru aldehyde

După cum s-a menționat deja, nu există directive care să reglementeze poluarea aerului sau a apelor de suprafață cu aldehyde. Deoarece, prin producția de oxo-alcool se formează o cantitate considerabilă de aldehyde și pentru că există indicii serioase conform cărora aldehydele reprezintă un potențial risc de sănătate, se efectuează tot mai multe analize pentru această grupa de substanțe. Pentru măsurarea aldehydelor, Oltchim utilizează procedura de măsură în mediu chimic umed.

7.3.1. Principiul metodei de încercare

În literatura de specialitate nu este indicată o metodă specifică pentru dozarea aldehydei butirice. Se poate utiliza însă o metodă spectrofotometrică în vizibil, metodă ce are la bază următorul principiu: bioxidul de sulf formează, cu soluția acidă de pararozanilină (clorhidrat de pararozanilină) în prezența aldehydelor, un produs roșu -violaceu, care se pretează determinărilor spectrofotometrice. Mecanismul comportă discuții și este următorul:



Culoarea se dezvoltă în 20-30 minute.

7.3.2 Documente de referință

- Metode de analiză toxicologică nestandardizată pentru butiraldehidă
- STAS 4000 - 80: Reactivi analitici. Prepararea reactivilor utilizați în chimia analitică.
- IL-003/6 - Instrucțiuni de lucru pentru spectrofotometrul Ciba Coming
- IL-00316 - Instrucțiuni de lucru pentru spectrofotometrul Specord 205
- IL-003/6 - Instrucțiuni de lucru pentru balanța analitică Kern ASS
- I LSCV-003/6 - Spălarea și curățirea vaselor de laborator
- I LST-003/6 - Soluții de titrare
- ISO 3696 - Apa utilizată pentru laboratoarele analitice

7.3.3. Resurse materiale

Sticlărie

- balon cotat de 1000 cm³
- balon cotat de 100 cm³
- balon cotat de 25 cm³
- pipetă gradată -5 cm³
- pipetă gradată - 1 cm³
- eprubete gradate -10 cm³
- vase microabsorbitoare
- cuve cu drumul optic de 10 mm

Reactivi

1. Soluție absorbantă - tetraclormercuriat de sodiu soluție 0,1 M.

Se dizolvă 27,2 g HgCl_2 și 11,7g NaCl în apă distilată. Se diluează până la 1 dm³ cu apă distilată. La 1l din această soluție se dizolvă 1g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sau 1g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Aceasta constituie soluția de recoltare a probelor de aldehydă butirică.

2. Pararozanilina (rozanilina).

Soluția stoc - Se dizolvă 0,2g pararozanilină ($\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{N}^3\text{Cl}$) și se aduce la 100 ml cu apă distilată.

Această soluție trebuie ținută la frigider.

Soluția de lucru - La 20 ml din soluția stoc se adaugă 6 ml de HCl concentrat și se aduce la 100 ml cu apă distilată. Soluția de lucru se folosește proaspăt preparată.

Echipe de încercare și măsurare

- spectrofotometrul Ciba-Coming
- spectrofotometrul Specord 205
- balanță analitică Kern ABS
- aspirator hidraulic

7.3.4. Mod de lucru

Prelucrare eșantion:

- Recoltarea probelor

Probele se recoltează într-un microabsorber ce conține 10 ml soluție absorbantă, cu un debit de 2-2,5 l/min, volumul de recoltare fiind de 20 l.

- Tehnică de lucru

La probele recoltate se adaugă 1 ml pararozanilină (soluție de lucru). Se agită și se lasă pentru dezvoltarea culorii 5-10 minute la întuneric. După aceea se fotocolorimetrizează la $\lambda = 560 \text{ nm}$ folosind cuva de 1 cm. Determinările se fac în comparație cu un martor preparat din 1 ml soluție absorbantă și 1 ml soluție de lucru pararozanilină.

Trasarea curbei de etalonare:

Se trasează curba de etalonare între 0 și 500 $\mu\text{g/ml}$. Într-o serie de 6 eprubete gradate se pipetează (tab.7.3):

Tab. 7.3: Soluție absorbantă

Nr.crt.	Cantitati sol. etalon de lucru (uO)	Volumul sol.etalon de lucru (ml)
1	100	0,2
2	200	0,4
3	300	0,6
4	400	0,8
5	500	1

Se completează volumul probelor etalon la 10 ml cu soluție absorbantă. Se adaugă în fiecare eprubetă 1 ml din soluția de lucru de pararozanilină. Se

fotocolorimetrază după 30 min. la $\lambda = 560$ nm, folosind cuve de 1 cm.
Se întocmește graficul curbei de etalonare având pe abscisă concentrațiile etalon de n sau izobutiraldehidă, iar pe ordonată valorile absorbțiilor optice obținute.

- **Prepararea soluției etalon stoc (2000 $\mu\text{g/ml}$)**

Soluția etalon stoc - într-un balon cotat de 100 ml, care conține aproximativ 50 ml soluție absorbantă, se cântăresc circa 0,2g butiraldehidă (aproximativ 8 picături). Se aduce balonul volumetric la semn cu soluție absorbantă.

- **Prepararea soluțiilor etalon de lucru (500 $\mu\text{g/ml}$)**

Soluția etalon lucru - Se introduc 25 ml soluție etalon stoc într-un balon volumetric de 100ml și se aduce la semn cu soluția absorbantă, obținând-se o soluție etalon lucru cu o concentrație de 500 $\mu\text{g/ml}$.

Calculul de concentrație

$$\text{Concentrația } \text{mg/m}^3 = \frac{C}{V}$$

$C = \mu\text{g}$ de n sau izobutiraldehidă - existentă în probă; $V =$ litri aer recoltat;

7.4. Măsurători efectuate după repunerea în funcțiunii a instalației de producție oxo-alcool

7.4.1. Măsurători în râul Olt

Analog măsurătorilor din 2010 s-au prelevat probe din Olt și începând cu 22.05.2011 până inclusive în 31.07.2011.

Cele 4 locații selectate pe râul Olt au fost menținute pentru a putea face o comparație relevantă a rezultatelor. S-au prelevat pentru o probă A și B câte 20 ml apă în 4 secțiuni de râul la o distanță de aprox. 5 km una de cealaltă (vezi figura 7.1.).

S-au prelevat și sigilat probe din toate locațiile de două ori pe săptămână. Probele sigilate au fost apoi expediate în containere criogenice în Germania pentru a fi analizate. Analizele au fost efectuate în Hanovra, Germania, în laboratoarele firmei Wessling GmbH.

Aldehidele au fost separate de apă cu ajutorul unui dispozitiv de difuziune prin adsorbție. Aldehidele separate au fost apoi curățate cu acetonitril și analizate prin procedeul HPLC-DAD.

În probele trimise s-au căutat urme de: formaldehidă, acetaldehidă, propionaldehidă, butiraldehidă, valeraldehidă, hexanaldehidă și acroleină

7.4.2. Măsurători în canalul de deversare al combinatului chimic Oltchim SA

Suplimentar probelor din râul Olt s-au prelevat probe din canalul de deversare al Oltchim în perioada 2 iunie 2011 – 31 iulie 2011.

Pentru a capta valorile poluării din apele reziduale, acestea sunt trecute printr-o așa numită cameră de amestec și măsurate centralizat. Din camera de amestec aceste trec prin canalul de deversare în râul Olt. Canalul de deversare traversează întreaga suprafață a combinatului Oltchim și se revarsă apoi de-a lungul unei porțiuni de aprox. 1 km în Olt (fig. 7.2.).

Deoarece în timpul funcționării instalațiilor de producție ale Oltchim era de așteptat ca poluarea cu aldehide să fie mai mare, și personalul combinatului a efectuat deja analize ample în canalul de deversare, s-a efectuat o prelevare suplimentară din acest canal. Debitul mic cca. 1 m³/s și în consecință fluxul slab permit o acumulare mai mare de aldehide în apă.

La fel, și din acest canal s-au prelevat probe conform 7.4.1, în fiecare a doua zi, dar abia în 02.06.2011.

Fig. 7.2: Schema canalul de deversare

7.4.3. Măsurători efectuate cu noul sistem de prelevare probe

Pentru a putea ulterior compara rezultatele din sistemul de prelevare probe nou construit și cele ale procedurii de măsurare existent, s-a selectat o locație de prelevare probe în care și Oltchim a făcut deja măsurători. În acest sens este necesar ca departamentul de Protecția Muncii al Oltchim să autorizeze măsurătorile

corespunzătoare și să nu trateze rezultatele și fotografiile măsurătorilor ca și date industriale confidentiale.

Înainte de prelevările a avut loc o inspecție a instalației de oxo alcool. Spațiile cu emisii de aldehide în atmosferă se pot recunoaște ușor după mirosul înțepător. În final, s-a ales ca și locație corespunzătoare stația de pompare pentru gaze de sinteză.



Fig. 7.3 Instalația de oxo alcool de la Oltchim

Pentru a putea evalua concentrațiile la care este expus personalul în locație, nu s-a măsurat direct la stația de pompare, ci la 1,60 m deasupra solului. Astfel se pot măsura concentrațiile la nivelul la care se află căile respiratorii. Din acest motiv aparatul de prelevare probe s-a fixat pe conducte (vezi fig. 7.3). Deoarece în vecinătatea imediată este interzisă montarea aparaturii electrice, s-a montat în plus un cablu de curent special, protejat la explozie, pentru a putea conecta pompa și aparatul de prelevare probe. În perioada de probe 22 mai 2011 – 31 iulie 2011 s-a prelevat la fața locului câte o probă, zilnic la orele 11:00.



Fig. 7.4: Fixarea sondei de prelevare probe

În timpul prelevării de probe temperatura din încăperea a oscilat în perioada mai/iulie între 18°C și 36 °C. Durata unei prelevări a fost de câte 30 min la un debit din separatorul de difuziune de 20 l/min. În acest fel s-au absorbit la o prelevare câte 600 l de gaz. Aerul de spălare pentru uscător a fost debitat cu un debit dublu de 40l/min. Pentru a verifica influența uscătorului asupra probelor, s-a prelevat câte o a doua probă fără a porni uscătorul. Pentru a evita o contaminarea separatorului de difuziune, acoperit cu un strat de dinitrofenilhidrazonă (DNPH), înainte de măsurători, acesta a fost introdus în sistem doar imediat înainte de prelevarea de probe.

8. REZULTATELE MĂSURĂTORILOR

8.1 Contaminarea cu substanțe poluante a canalului de deversare rezultată din măsurătorile existente la Oltchim

În cele ce urmează, se va prezenta o perspectivă asupra rezultatelor măsurătorilor celor mai importante substanțe poluante, care se găsesc în prezent în canalul de scurgere a apelor reziduale. Valorile măsurate fac referire la anul 2010.

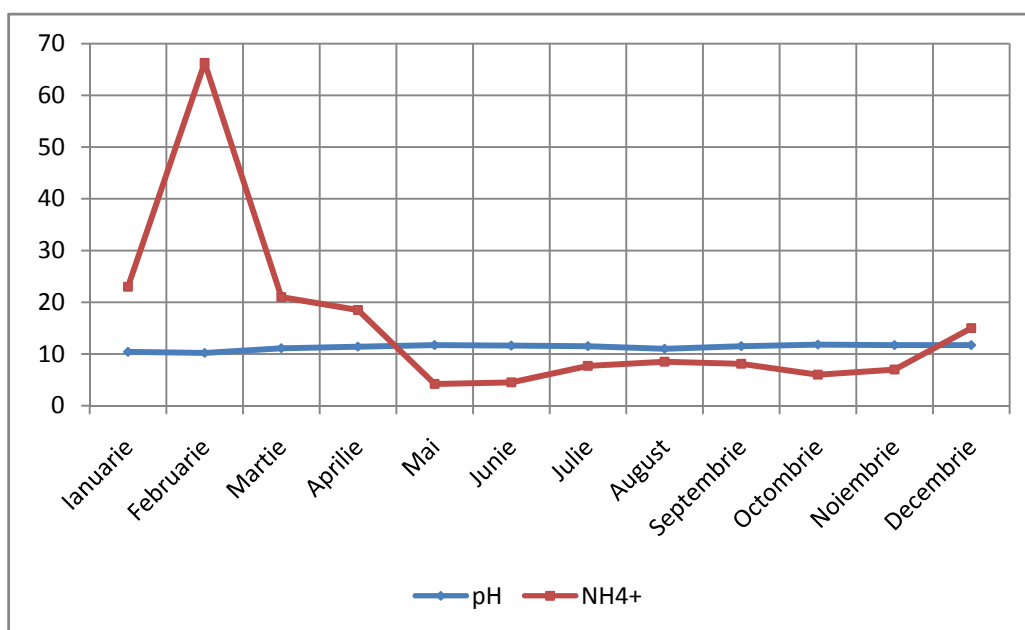


Fig. 8.1: Substanțe poluante din camera de amestec: Valoare pH și conținut de amoniac NH_4^+ [în mg/l] în 2010

Din fig. 8.1 se poate observa, că valorile limită ale pH-ului depășesc 8,5 și acest lucru se întâmplă în mod constant. Valoarea pentru NH_4^+ se situează, în mare parte măcar, sub limita permisă de 10 mg/l.

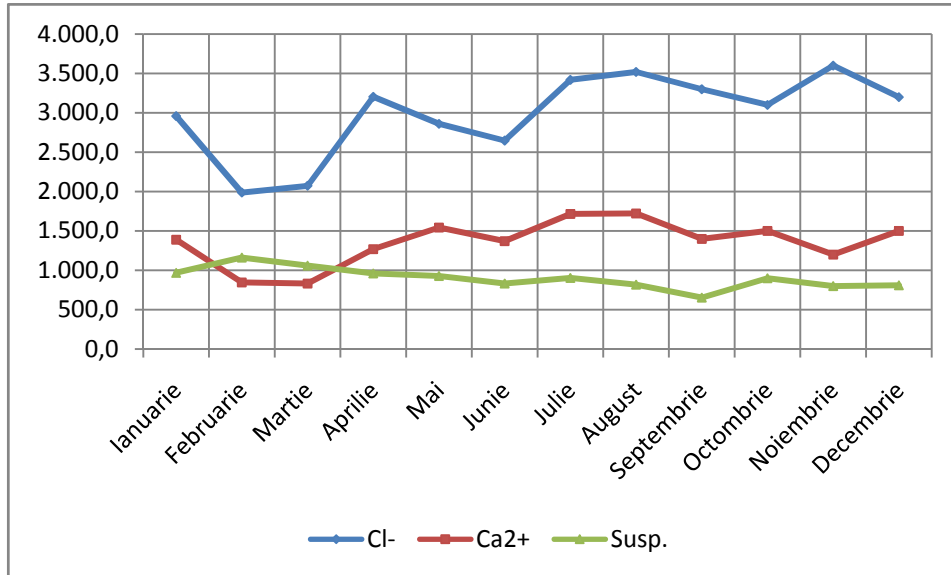


Fig. 8.2: Substanțe poluante în camera de amestec: Conținut de clor, calciu și substanțe solide în [mg/l] în 2010

Valorile limită de 500 mg/l pentru clor și în special valoarea pentru ionii de calciu de 300 mg/l sunt de asemenea depășite de multe ori. Doar valorile de substanțe solide se situează cu mult sub limita permisă de 1.300 mg/l.

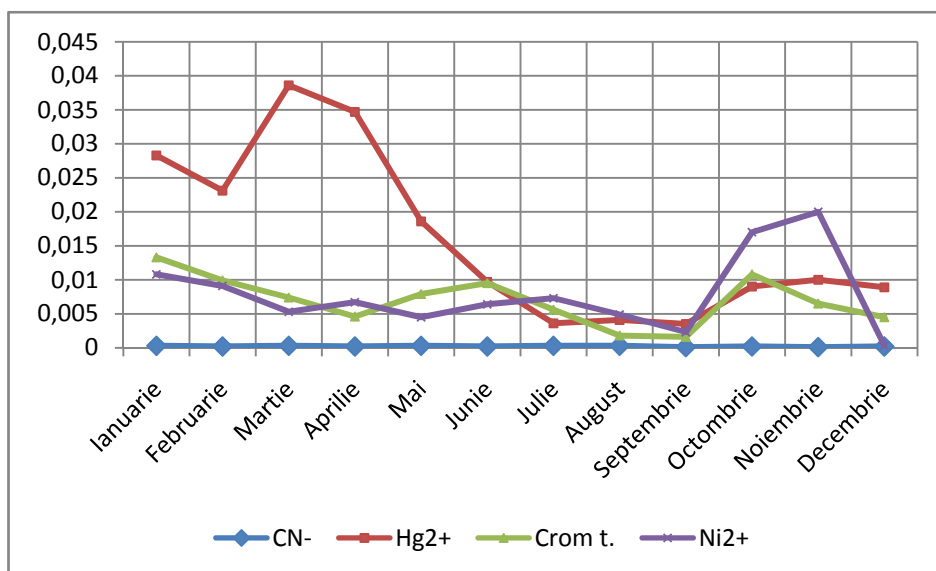


Fig. 8.3: Substanțe poluante din camera de amestec: conținut de cianidă, mercur și crom în [mg/l] în 2010

Poluarea cu mercur este o urmare a funcționării unei instalații de hidrogen, care utilizează mercurul ca și catalizator. Datorită cererii scăzute de produs, această

instalație a putut fi oprită în luna mai 2010. Cea de-a doua instalație de electroliză mai modernă nu necesită mercur pentru funcționare. Pentru toate substanțele menționate s-au putut respecta în mare valorile limită permise.

8.2. Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru poluarea cu aldehide a râului Olt înaintea repunerii în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool

Așa cum s-a preconizat și înainte de efectuarea analizelor, s-a demonstrat, că poluarea scăzută rezultată din trafic și din gospodărirea orașului Râmnicu Vâlcea, nu este suficientă pentru a cauza o contaminare a râului, care să depășească limita de 40 $\mu\text{g/l}$. Niciuna dintre probele prelevate nu a conținut aldehide. Aici trebuie avut în vedere faptul, că debitul mare diluează considerabil substanțele introduse în râul Olt.

8.3. Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru poluarea cu aldehide a râului Olt după repunerea în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool

Chiar și după, respectiv în timpul repunerii în funcțiune a instalațiilor de producție ale Oltchim, din 22 mai, nu s-a mai putut înregistra o contaminare cu aldehide ale râului Olt. Conținutul de aldehide se situează astfel constant sub limita de detectare de 40 $\mu\text{g/l}$.

8.4. Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru poluarea cu aldehide în canalul de deversare după repunerea în funcțiune a instalației de producție oxo-alcool

Ținând cont de faptul că, nici măcar începând cu luna mai, nu s-a putut detecta conținut de aldehide în Olt, s-a mărit aria de analiză și pe canalul de deversare. Scopul a fost de a obține poate în acest fel dovada existenței aldehydelor, printr-o probă luată din apropierea emitentului și dintr-o sursă de apă mai mică ca și volum.

Canalul de apă reziduală traversează întreaga suprafață a combinatului și deversează apoi după 400 m în Olt (fig. 7.2). Debitul de apă fluctuează și depinde foarte mult de modul de funcționare a combinatului. Debitul mediu de apă este de aproximativ 1 m^3/s .

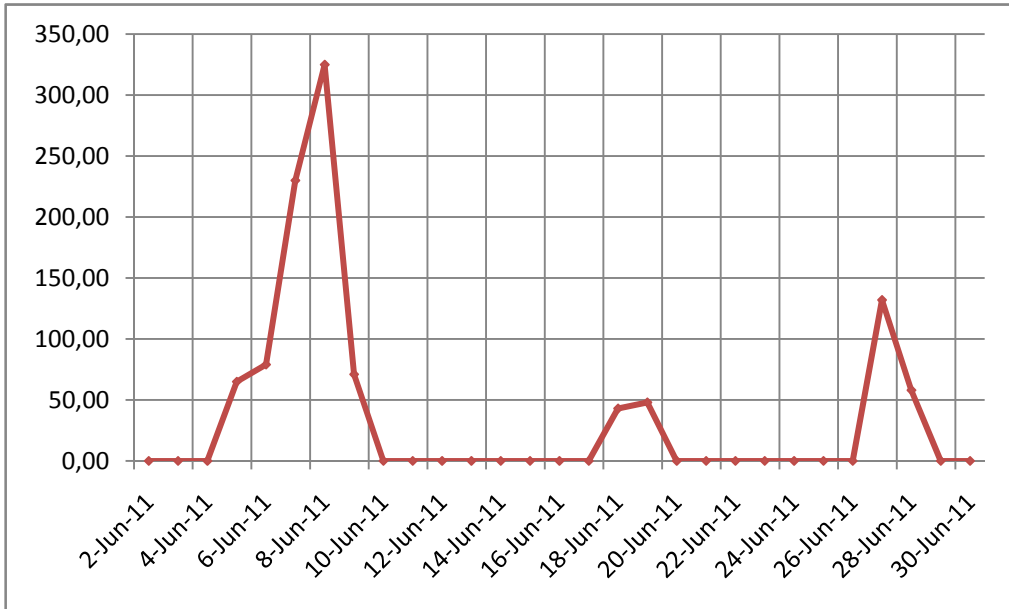


Fig. 8.4: Contaminarea cu aldehide a canalului de deversare în luna iunie 2011 [µg/l]

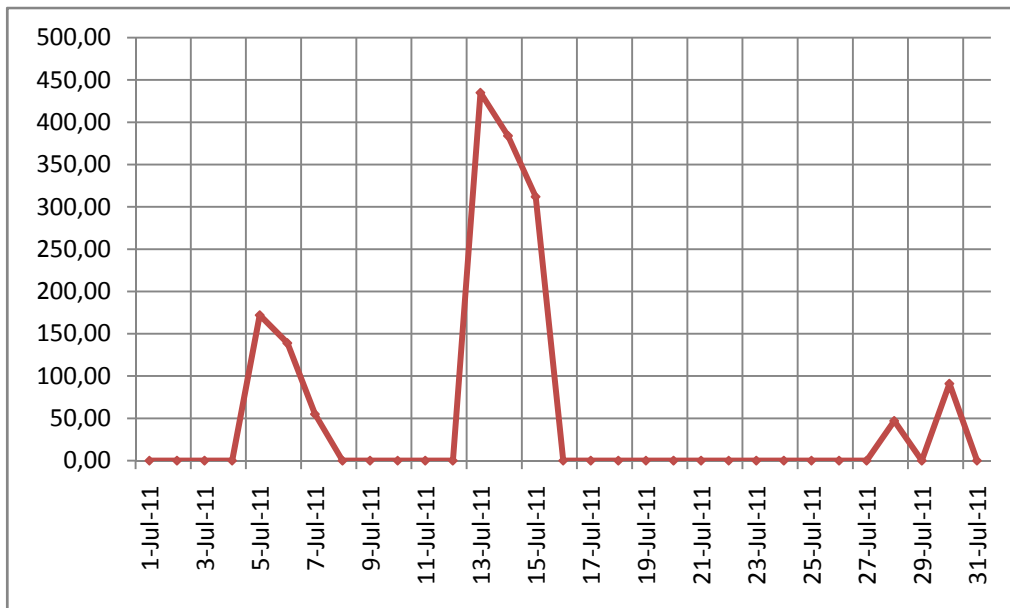


Fig. 8.5: Contaminarea cu aldehide a canalului de deversare în luna iulie 2011 [µg/l]

8.5. Măsurarea poluării cu aldehide după respectiv în timpul repunerii în funcțiune a instalațiilor de la Oltchim SA

8.5.1 Măsurarea poluării cu aldehide cu ajutorul sistemele existente de prelevare probe din producția de oxo-alcool

Odată cu repunerea în funcțiune a instalație de producție oxo-alcool în luna mai 2011, Oltchim a reluat și măsurătorile corespunzătoare de supraveghere a emisiilor de aldehide. Procedura de măsurare a fost descrisă pe larg la punctul 7.3.

Tabelul 8.1: Rezultatul măsurătorilor de contaminare cu aldehide în jurul instalației de producție oxo-alcool.

Locație	Conc. Med. mg/m ³	Conc. Gasita Max. mg/m ³
Depozit lichide inflamabile	3.78	11.20
OXO II - Grup Fabricatie	2.49	11.50
OXO II Parc Rezervoare	3.39	11.20
OXO LP - Comprimare Gaz Sinteza	1.55	11.50
OXO LP – Oxonare	1.83	11.50
OXO LP - Stripare+Stabilizare	1.53	11.20

Valorile menționate pentru concentrații medii redau valoarea medie în perioada mai / iulie 2011. Se poate observa că valorile maxime măsurate depășesc parțial valorile medii de 7 ori. Un rol decisiv în acest caz, pe lângă modificările tehnice de proces, îl joacă și condițiile meteorologice.

Valorile care depășesc 2,4 mg/m³ pot provoca iritații ale ochilor și ale nasului la o expunere de peste 8h [J. Kolar, 1975]. Expunerea la o concentrație mai mare de 11 mg/m³ provoacă reacții acute ale căilor respiratorii. Expunerea se percepe a fi extrem de neplăcută, însă discomfortul dispare rapid în atmosferă necontaminată. Punctele de măsură ale Oltchim se află toate în aer liber și nu există personal, care să fie expus permanent concentrațiilor măsurate. Concentrațiile de aldehide măsurate la Oltchim sunt de 100 de ori mai mari decât cele măsurate în mod normal în orașe (vezi capitolul 3.2).

Oltchim efectuează la fiecare stație de măsurare doar 1 măsurătoare pe zi. În perioada menționată mai / iulie 2011 rezultă următoarea analiză de contaminare cu aldehide.

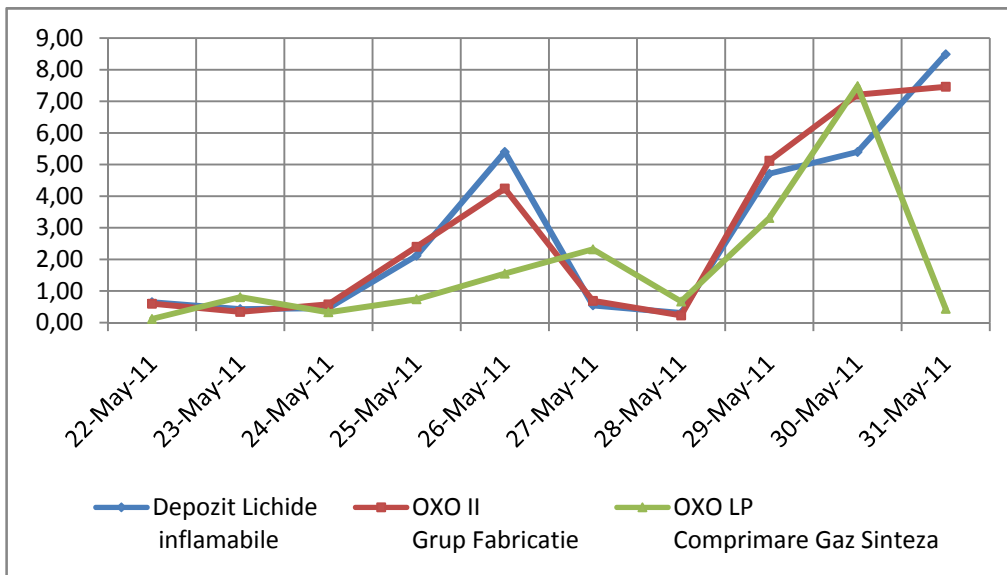


Fig. 8.6: Concentrație de aldehide măsurată în luna mai 2011 [mg/m³]

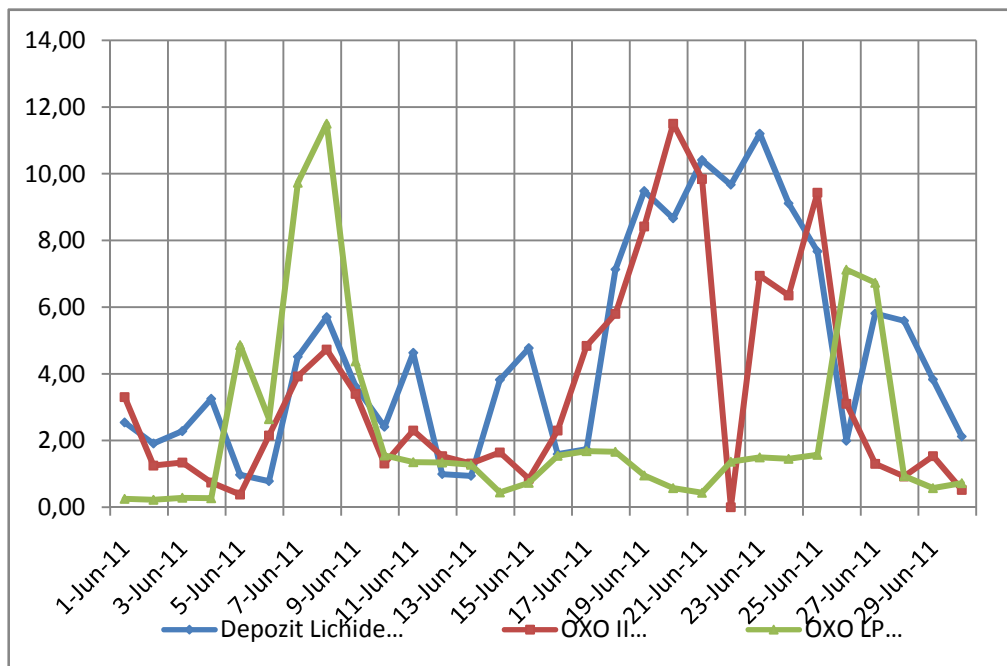


Fig. 8.7: Concentrație de aldehide măsurată în luna iunie 2011 [mg/m³]

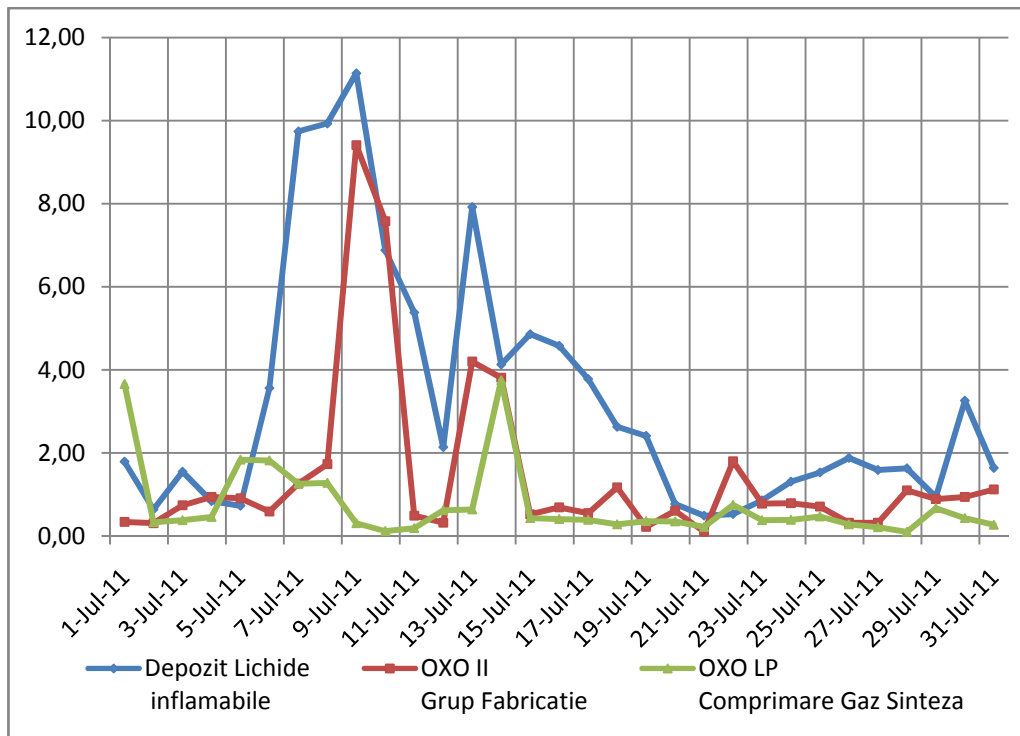


Fig. 8.8: Concentrație de aldehide măsurată în luna iulie 2011 [mg/m³]

8.5.2. Măsurarea poluării cu ajutorul noului sistem de prelevare probe

Toate măsurătorile planificate au putut fi efectuate cu noul sistem de prelevare probe. Problemele minore apărute pe parcurs, precum cele la suporturile de filtre sau prinderi neetanșe la uscător, au putut fi remediate la fața locului fără mari eforturi. Pentru a putea însă preleva probe direct dintr-un coș de fum cu temperaturi mai ridicate și o proporție mai mare de particule, este indispensabilă supravegherea permanentă a aparatului. Din motive de siguranță, la Oltchim a fost posibilă în acest sens doar o prelevare prin sondaj, iar pentru acest procedeu, aparatul a funcționat fără probleme generale conceptuale. Pe viitor urmează să se efectueze o astfel de testare de durată.

După fiecare prelevare de probe, separatorul de difuziune s-a scos din aparat și s-a sigilat pentru a închide înăuntru aldehidele volatile. Difuzorul a fost deschis apoi în laborator și s-a efectuat analiza cu metoda HPLC.

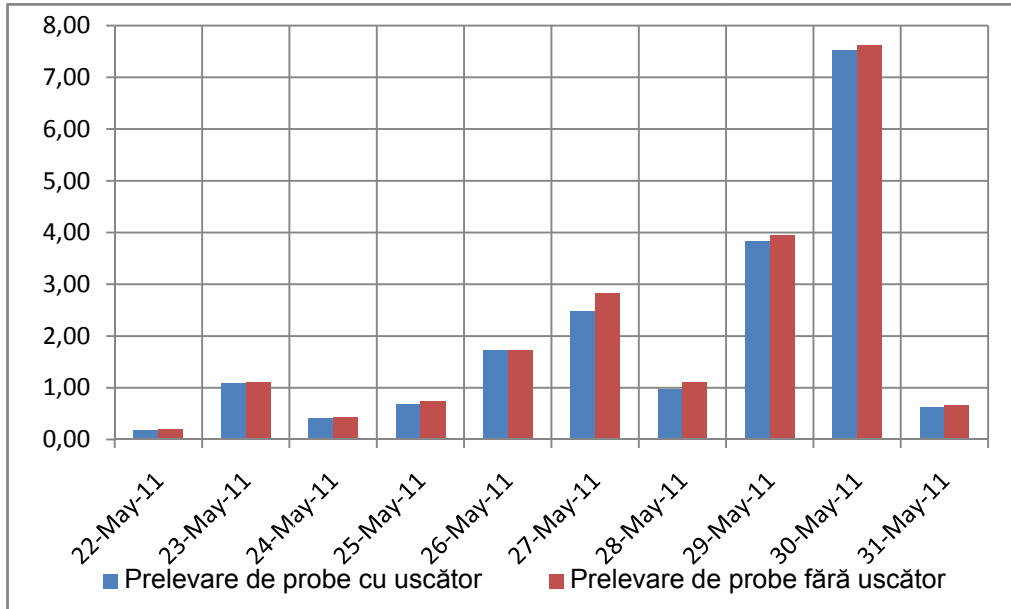


Fig. 8.9: Valori de aldehide măsurate în mai 2011 [mg/m³]

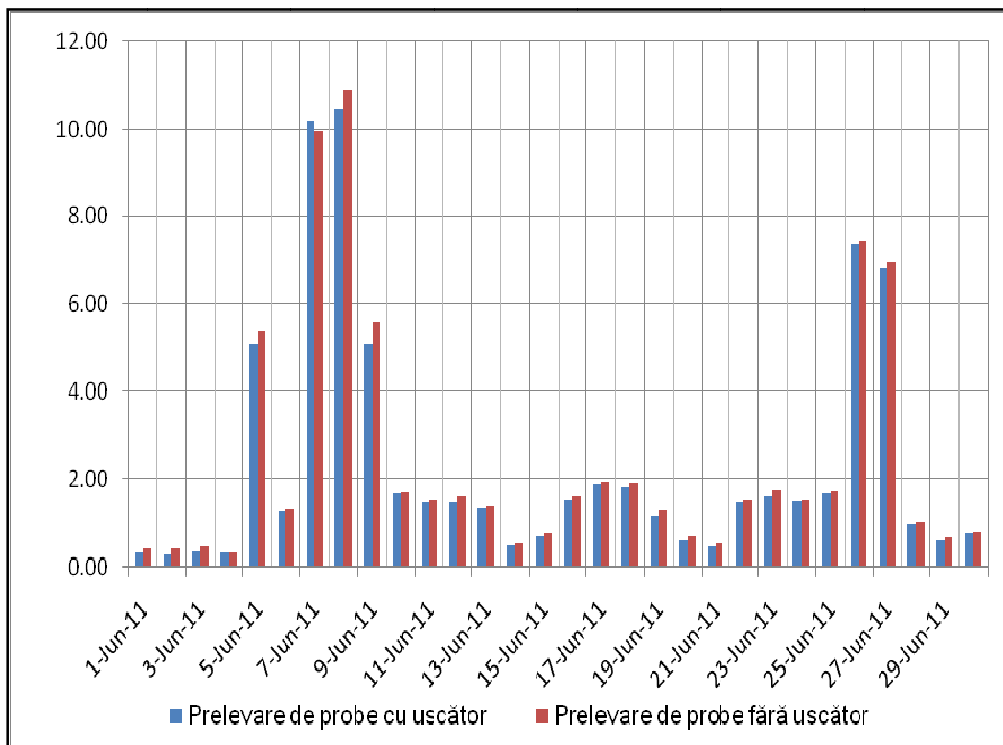


Fig. 8.10: Valori de aldehide măsurate în iunie 2011 [mg/m³]

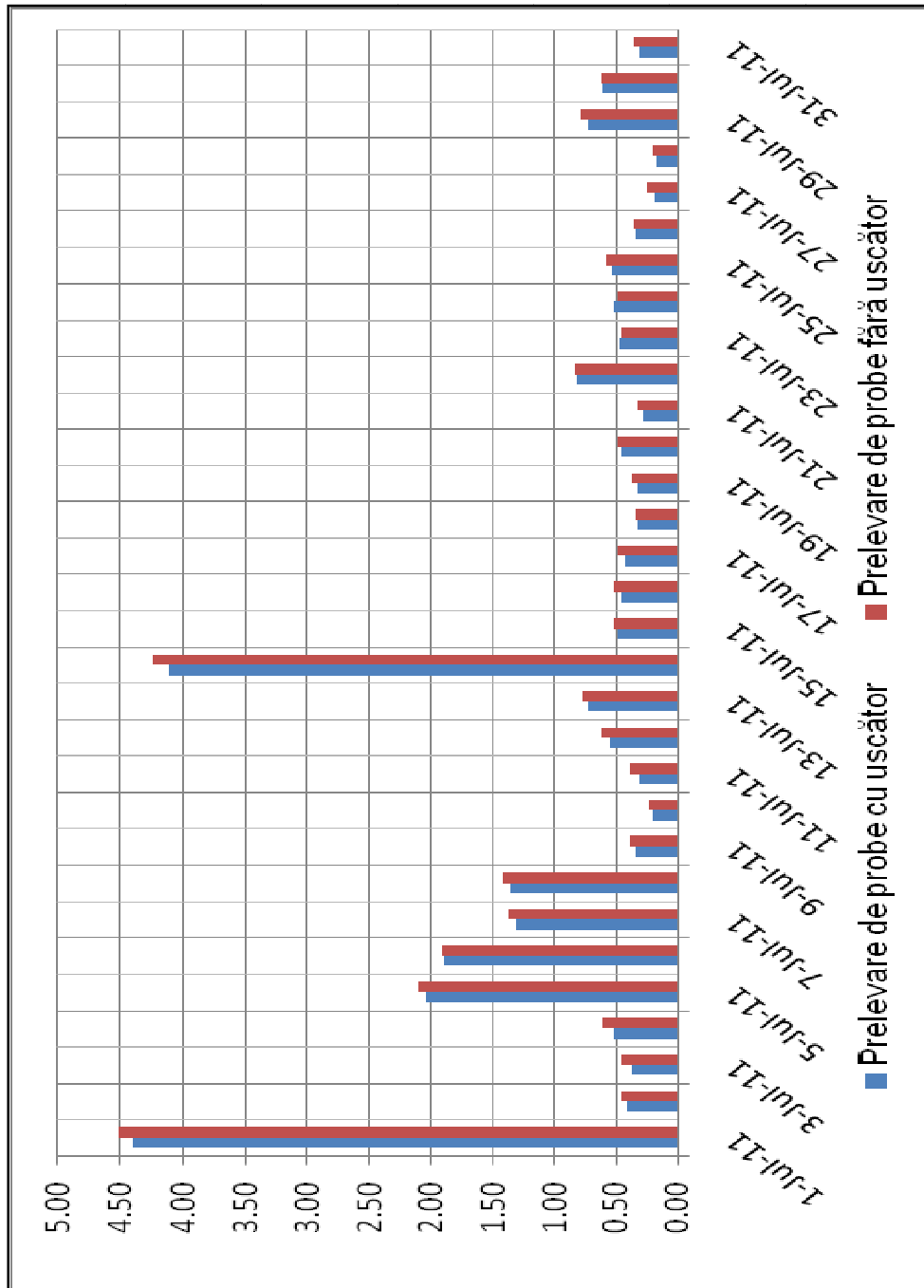


Fig. 8.11 Valori de aldehide măsurate în iulie 2011 [mg/m³]

9. CONCLUZII

Instalația de producție oxo-alcool a Oltchim emite cantități considerabile de aldehide. Emisiile se pot detecta cu ușurință la o simplă inspecție, prin mirosul puternic, înțepător. Datorită faptului că există multe arii în care emisiile de aldehide sunt prezente, cu greu se poate face o centralizare a acestora. Există multe arii ale instalației care nu se pot accesa și care nu sunt adecvate pentru măsurători. Dacă se dorește obținerea unor rezultate exacte pentru aceste zone, măsurătorile trebuie făcute doar prin prelevări de probe sau aparate de măsură automatizate. Aceste nu sunt disponibile momentan. Într-o instalație modernă ar exista mult mai puține zone neetanșe, ceea ce ar însemna că emisiile ar putea fi măsurate în totalitatea lor. Instalația de la Oltchim a fost modernizată în 1999, însă per ansamblu este într-o stare precară de întreținere, și asta în special datorită situației economice delicate în care se află combinatul de câțiva ani încoace. Pentru viitorul apropiat nu se prevăd investiții suplimentare în instalația de producție.

Prin structura construcției și faptul că aceasta se află în spațiu deschis, emisiile nu reprezintă un pericol iminent pentru personalul Oltchim. În timpul funcționării normale nu există personal care să opereze direct instalația. Instalația este deservită printr-o unitate de comandă de la distanță iar operatorii se apropie de instalație doar în caz de avarie.

Tematica abordată în prezenta teză de doctorat are ca punct de plecare necesitatea unei corelări a aspectelor complexe și cu largi implicații pe care le ridică problema poluării mediului datorită activităților industriale. Ea cuprinde în mod sistematic numeroasele aspecte pe care le-a luat poluarea aerului și apei, diferitele împrejurări în care s-a produs, și efectele ei, care au ajuns să provoace adevărate probleme de mediu, care pot deveni ireparabile.

Revitalizarea mediului natural se poate realiza fie din interior, prin autoreglarea componentelor, fie prin intermediul uman, care acționează pentru evitarea unor dezastre naturale sau artificiale.

Efectele poluării resurselor de apă sunt complexe și variate, în funcție de natura și concentrația substanțelor impurificatoare. Trebuie ținut cont și de interdependența dintre apele de suprafață și celelalte compartimente ale hidrosferei.

Fiecărui tip de poluare îi corespund efecte specifice asupra calității apei, sănătății omului și mediului. Pentru identificarea poluanților se utilizează metode de laborator foarte diverse. Analizele de laborator sunt indispensabile pentru elaborarea unui proiect de instalație, cât și pentru controlul funcționării sale și aprecierea calității apei.

9.1. Comparația măsurătorilor de aldehide emise de Oltchim cu ajutorul noului procedeu de prelevare probe

Pentru comparație s-au efectuat analize într-o locație, la care s-au mai făcut măsurători de către Oltchim: la OXO LP comprimare gaz sinteză.

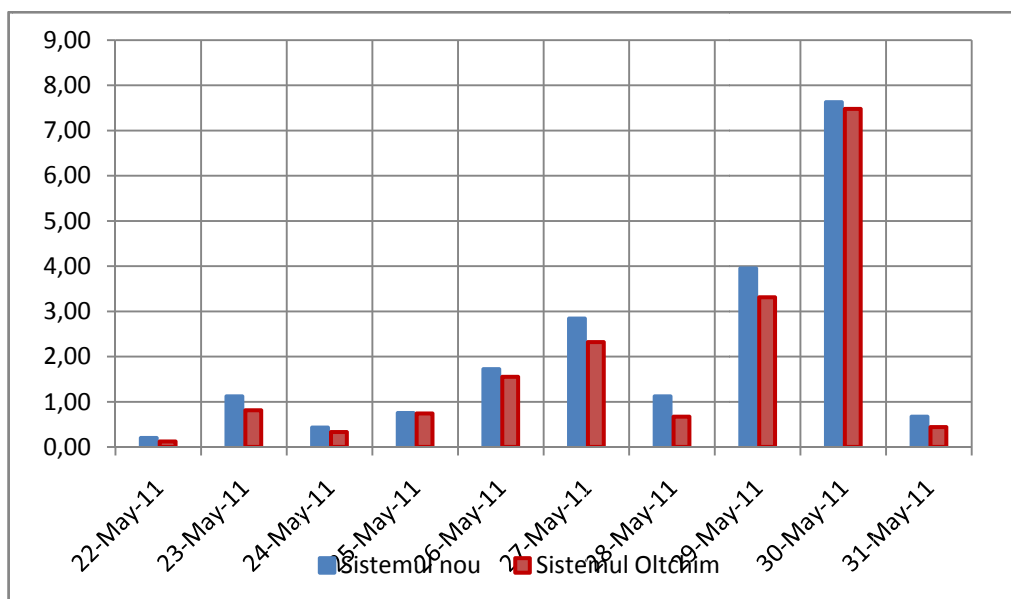


Fig. 9.1: Comparație a rezultatelor măsurătorilor de aldehide în luna mai [mg/m³]

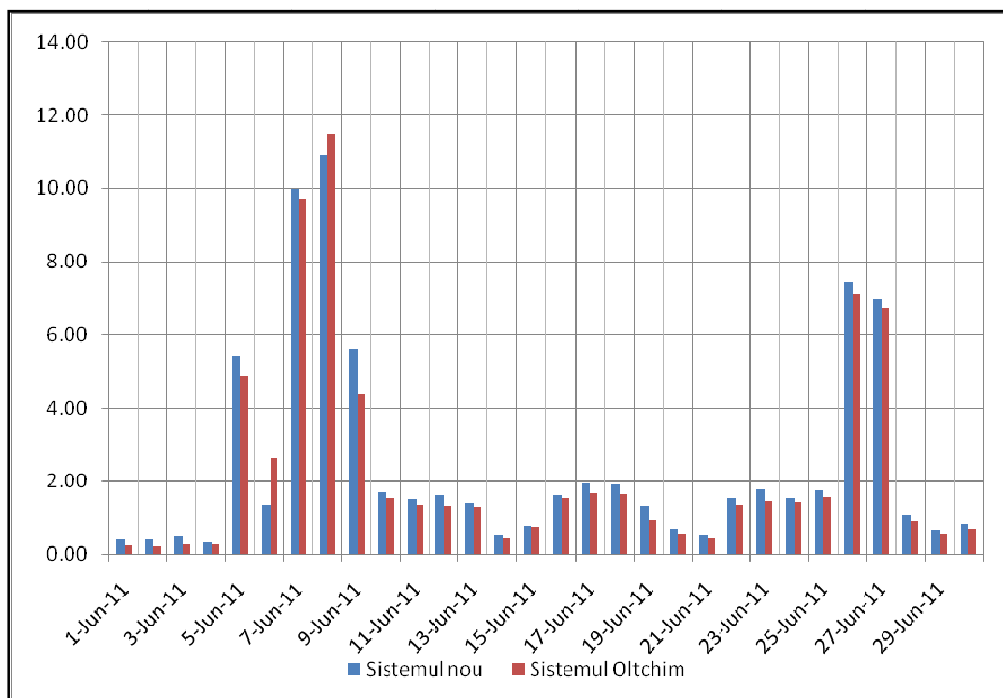


Fig. 9.2: Comparație a rezultatelor măsurătorilor de aldehide în luna iunie [mg/m³]

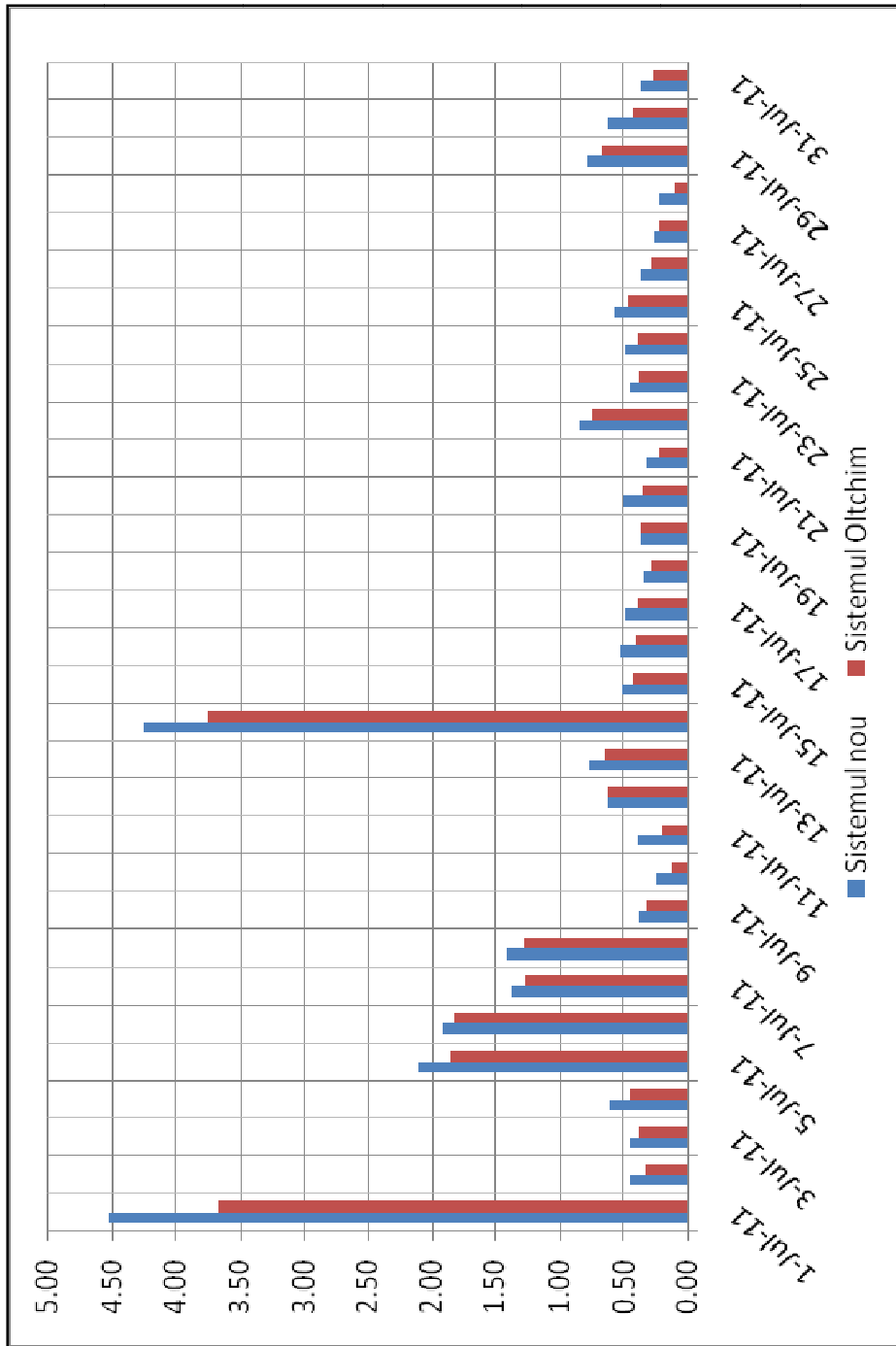


Fig. 9.3: Comparație a rezultatelor măsurătorilor de aldehide în luna iulie [mg/m³]

Fig. 9.1 până la 9.3 arată că procedeele diferite de prelevare probe duc la rezultate asemănătoare. Diferențele sunt de ordin mic, cu unele excepții. Prin sistemul nou dezvoltat de prelevare probe, s-au obținut însă aproape în totalitate valori măsurate mai mari decât cele obținute prin procedeele existente până acum.

Rezultatele măsurărilor de aldehide din aer sunt cuprinse în anexa 6. Comparativ cu procedeul practicat de Oltchim de ani întregi se poate observa că prin noul procedeu de prelevare probe rezultatele pentru aldehide au crescut în iunie cu circa 18% iar în iulie cu aproape 30%. Astfel s-a demonstrat că acumularea de aldehide înregistrează valori mult mai bune dacă măsurătorile sunt efectuate cu noul sistem de prelevare probe decât cu cel vechi utilizat de Oltchim. Creșterea de 30% de la prima utilizare lasă loc presupunerii, că se pot obține și mai multe îmbunătățiri dacă se optimizează prelevarea de probe și în special analiza din denuder. În plus costurile curente pentru noul sistem sunt considerabil mai mici, deoarece toate componentele se pot reutiliza și astfel rezultă costuri doar pentru analiza propriuzisă în momentul funcționării. În schimb costurile inițiale pentru aparatul de prelevare probe și un număr suficient de dispozitive de separare prin difuziune sunt mai mari.

9.2. Evaluarea în ansamblu a emisiilor de aldehide din Oltchim SA

În momentul actual nu se poate efectua o supraveghere complexă a emisiilor provenite din instalația de producție oxo-alcool, deoarece dimensiunile instalației și numeroasele zone neetange nu permit acest lucru.

Pentru a putea face o evaluare a emisiilor de aldehide, se poate face un bilanț material, prin compararea materiilor prime utilizate, gradului de eficiență potențial al instalației și producția propriu-zisă de oxo-alcool. Valoarea rezultată este de cca 15,2 %. Luând în calcul o producție anuală de 52.000 tone, rezultă emisii în cantitate de 780 – 1.040. tone/an. Astfel se explică de ce concentrația de aldehide din Olt nu depășește limita de detectare de 40 $\mu\text{g/l}$ (vezi 9.3). Cu toate acestea 1.000 tone/an este o cantitate considerabilă, a cărei repercursiuni asupra sănătății, apelor de suprafață și mediului înconjurător trebuie investigate pe viitor.

9.3. Conținutul de aldehide din râul Olt

În râul Olt nu s-au putut detecta aldehide nici înainte, nici după punerea în funcțiune a instalațiilor de producție Oltchim. Limita de detectare pentru aldehide se situează în jurul valorii de 40 $\mu\text{g/l}$. Debitul mediu al râului Olt este de circa 1.300 m^3/s . Dacă plecăm de la premisa că aldehidele sunt repartizate în mod optim în râu, putem calcula cantitatea de aldehide necesară pentru depășirea limitei de detectare în Olt:

$$\begin{aligned} \text{Poluare} / 1.300 \text{ m}^3/\text{s} &= 40 \mu\text{g/l} \\ \text{Poluare} &= 40 \mu\text{g/l} \times 1.300 \text{ m}^3/\text{s} = 52 \text{ g/s} \end{aligned}$$

Valoarea de 52 g/s în Olt ar putea fi înregistrată doar dacă în râu ar ajunge 3% din întreaga producție de aldehide a Oltchim. În cazul instalațiilor existente se ia în calcul o pierdere de produs de 1-2%, ca și emisii. Doar o parte a acestei valori ajunge în Olt. Atât timp cât nu există metode de măsurare cu o limită de detectare

mult mai scăzută, aldehidele, respective repercursiunile acestora asupra apelor de suprafață, nu pot fi detectate direct în Olt. Metoda prin care se obține valoarea actuală de detectare de 40 µg/l reprezintă deja un procedeu extrem de sensibil, în comparație cu celelalte metode de măsură. În momentul de față nu se întrevide o îmbunătățire considerabilă a metodelor de analiză.

9.4. Conținutul de aldehyde din canalul de deversare a apelor reziduale din Oltchim SA

Probabilitatea să putem detecta aldehyde în canalul de apă reziduală Oltchim a fost mult mai mare decât cea de a le detecta în râul Olt. Canalul de deversare se află mult mai aproape de sursa de emisie, cuprinde o cantitate mult mai mică de apă la un debit de cca, 1 m³/s și astfel nu are loc diluarea care are loc în râul Olt. Totuși, doar în anumite zile s-a putut înregistra o contaminare cu aldehyde (fig. 8.4 și 8.5). Un factor important în acest sens au fost influențele meteorologice (9.5).

$$\begin{aligned} \text{Poluare} / 1 \text{ m}^3/\text{s} &= 40 \text{ } \mu\text{g}/\text{l} \\ \text{Poluare} &= 40 \text{ } \mu\text{g}/\text{l} \times 1 \text{ m}^3/\text{s} = 40 \text{ mg}/\text{s} \end{aligned}$$

La un flux de transfer constant ar rezulta o cantitate de 1.152 kg/a. Asta înseamnă că deja o cantitate de cca 0,16% din totalul emisiilor ar fi suficientă pentru a atinge limita de detectare a aldehydelor în canalul de deversare. Cea mai mare valoare înregistrată în canal este de 450 µg/l aldehyde. La un debit de 1m³/s ajung în fiecare zi cca 40 kg de aldehyde în Olt. Dacă luăm în calcul o diluare cu valoarea 1.300, rezultă o concentrație de aldehyde în râu de cca 0,35 µg/l, concentrație care se situează mult sub limita de detectare actuală.

9.5. Influențele meteorologice asupra măsurătorilor

În cadrul acestui studiu s-a putut înregistra ca și influență meteo doar viteza vântului. În acest sens s-a utilizat un instrument rudimentar de măsură a vitezei vântului și s-a înregistrat o valoare medie a acesteia. Deoarece producția de oxoalcohol a Oltchim se află într-un spațiu deschis, are și vântul o influență directă asupra valorilor măsurate. Valorile vitezei medii sunt reprezentate în tabelul 8.2 pentru fiecare zi de probe. Deoarece instalația este deschisă în toate direcțiile, direcția vântului nu are o influență decisivă asupra rezultatelor și în consecință nu s-a ținut cont în mod special de acest factor.

Precipitațiile sau ceața de asemenea nu au o influență directă asupra măsurătorilor, deoarece prelevările de probe se fac într-un spațiu ferit de ploaie directă. În plus, în perioada în care s-au făcut măsurătorile au fost puține zile cu ploaie. Pentru a dovedi în mod relevant influența statică a ploii asupra rezultatelor, ar trebui ca măsurătorile să aibă loc pe o perioadă mai lungă și în special într-un anotimp cu cantități mai mari de precipitații.

În anexa 6 se poate găsi viteza vântului măsurată în timpul prelevării de probe.

Viteza vântului are o influență decisivă asupra valorilor măsurate cu ajutorul noului sistemul de prelevare probe. Din fig. 8.4 se poate observa ușor, că aldehidele volatile sunt purtate cu ușurință de vânt iar acesta este motivul principal pentru diferențele de concentrații măsurate.

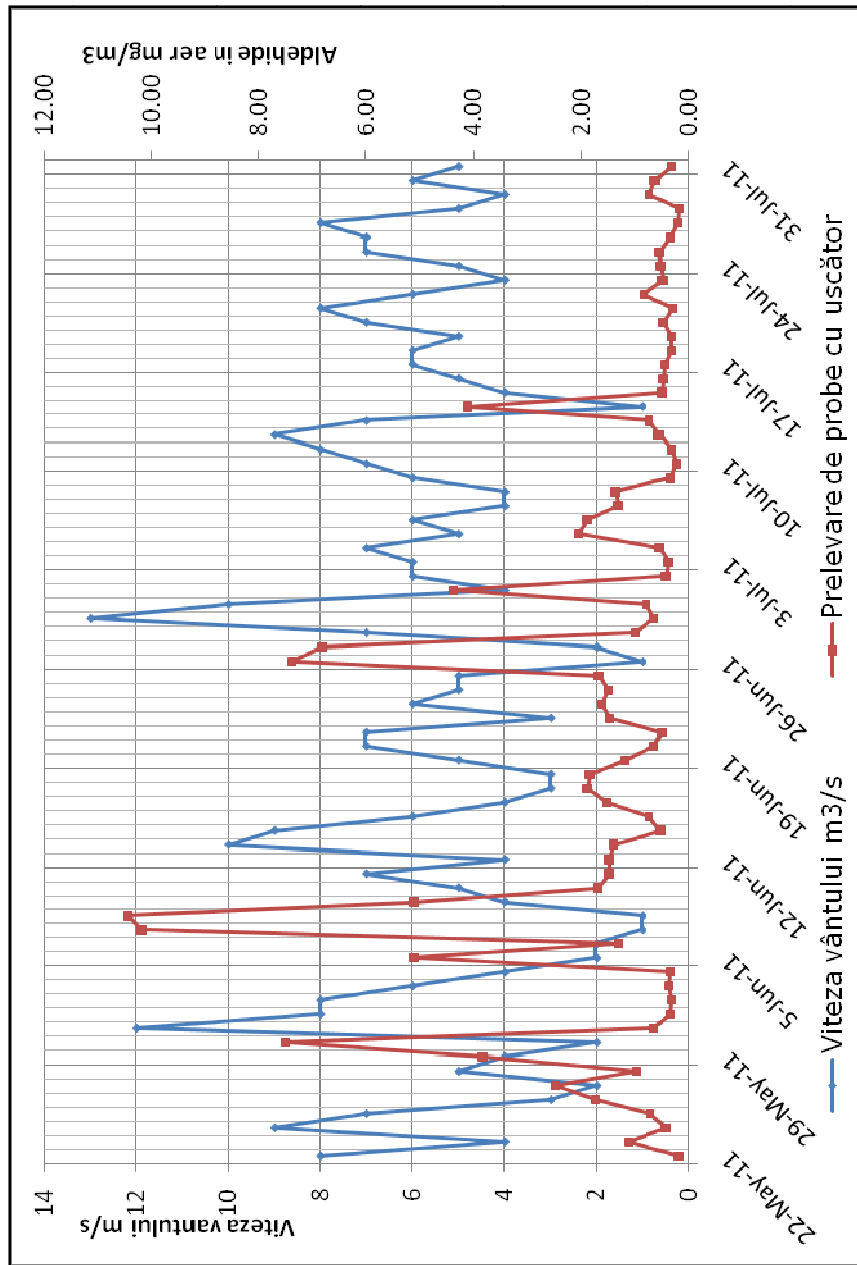


Fig. 9.4: Comparație între viteza vântului și concentrațiile de aldehide măsurate

Viteza vântului are pe de altă parte o influență decisivă și asupra contaminării cu aldehide a canalului de deversare Oltchim. În condiții de vânt slab perioada de expunere a aldehydelor și a particulelor de care se atașează aldehidele crește în comparație cu zilele cu vânt mai puternic. În acest fel se depune o cantitate mai mare de aldehide în canalul de deversare.

În fig. 9.4 este prezentată conexiunea dintre concentrația de aldehide măsurate și viteza vântului, și contaminarea cu aldehide din canalul de deversare rezultată datorită acesteia. În acest fel se observă că doar în caz de acalmie și, în consecință, în urma îmbogățirii aerului cu aldehide se poate măsura o concentrație de aldehide în canalul de deversare, care să fie peste limita de detectare de 40 $\mu\text{g/l}$.

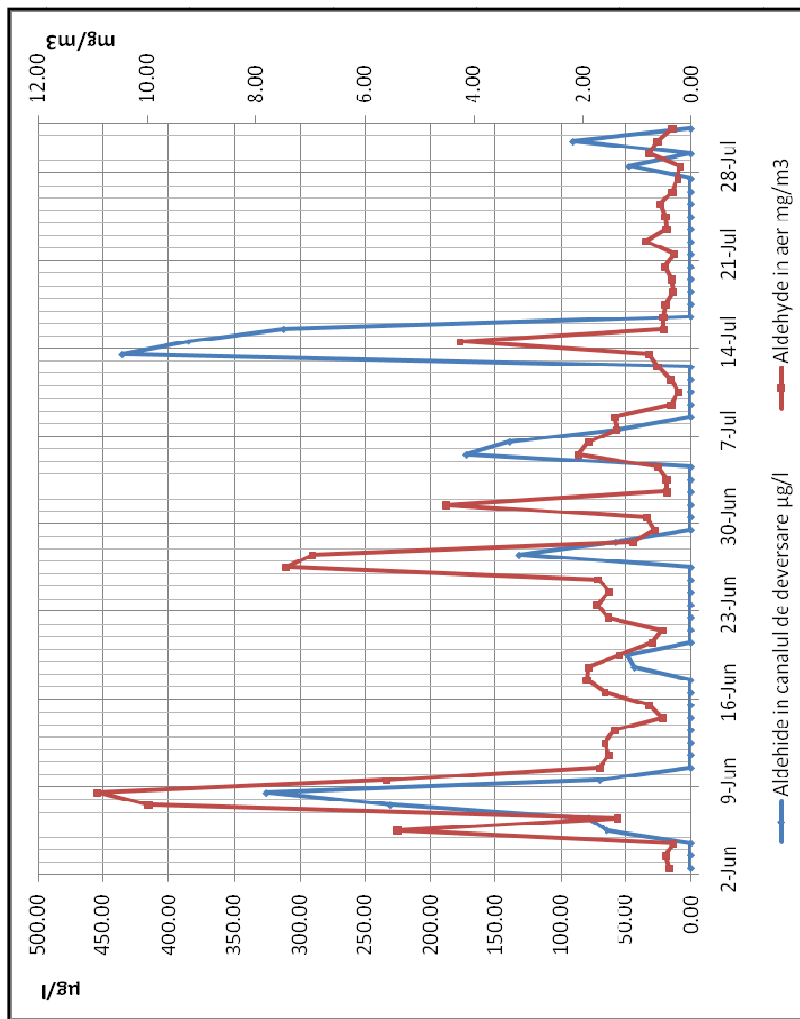


Fig. 9.5 Dovada concentrației de aldehide în canalul de deversare a apelor reziduale al Oltchim

9.6. Strategii pentru evitarea emisiilor de aldehide

Dacă luăm în considerare rezultatele măsurătorilor de aldehide (fig. 9.1 până la 9.3) și ținem cont de influența vântului, putem observa că emisiile se mențin în timpul operării instalației aproximativ la același nivel. Chiar și în faza de pornire lentă a instalației se poate observa că concentrațiile de aldehide scad nesemnificativ.

După cum am mai menționat, în momentul inspecției instalației se observă foarte ușor starea de uzură destul de avansată a acesteia. Dacă se dorește reducerea drastică și definitivă a emisiilor, ar trebui remediate numeroasele zone neetanșe ale instalației. Acestea sunt în primul rând zonele părților rotative, precum și pompa pentru gazul de sinteză, unde s-au prelevat probele din cadrul acestei lucrări de cercetare.

Aldehidele sunt în procesul de producție al oxo-alcoolului doar un punct intermediar. Transformarea materiilor prime în alcool depinde în mare parte de eficiența și utilizarea catalizatorului. Catalizatorul utilizat de Oltchim se bazează pe rodiu. Prețul de cumpărare al acestui material rar a crescut în ultimii ani odată cu scumpirea materiilor prime. Comparativ cu anul 2007 prețul actual a crescut de 2,5 ori. Acesta este motivul pentru care Oltchim dorește să amâne schimbarea acestui catalizator și să reducă cantitatea la minimum. Acest calcul este din punct de vedere economic absolut rezonabil, însă eficiența instalației și gradul de prelucrare al materiilor prime descrește.

Eficiența costurilor acestor valori este verificată regulat de către Oltchim și se poate pleca de la premisa, că responsabilii aleg valoarea optimă pentru costul total. Dar pentru că nu există praguri limită pentru valorile de concentrații de aldehide sau taxe pentru emisii de substanțe toxice, măsurătorile nu au nici o influență asupra modului de operare a instalației.

Pe lângă utilizarea catalizatorului, zonele neetanșe menționate mai sus reprezintă o problemă, care nu a fost inclusă până în momentul de față în calculul de eficiență a costurilor. Pierderea calculată de 1,5% până la 2% din produsele intermediare din instalație reprezintă o pierdere considerabilă. În acest caz, din punct de vedere economic, ar reprezenta o investiție pentru etanșarea instalației și reducerea emisiilor respectiv a pierderilor. În momentul de față la Oltchim se verifică valorile măsurate încă odată și se face un calcul de eficiență a costurilor pentru investițiile necesare. Se pot însă realiza doar investiții care se amortizează în mai puțin de 1 an, deoarece în momentul actual lipsesc mijloacele financiare pentru investiții rentabile pe termen lung.

Chiar și cu investiții mai mici care să remediez problemele majore, emisiile de substanțe toxice ar putea scădea considerabil.

9.7. Perspective pentru dezvoltarea și cercetarea viitoare

În ciuda faptului că sistemul de prelevare probe a fost utilizat pe termen lung și cu succes, rămân de clarificat numeroase aspecte:

Care este influența uscătorului din nafion asupra calității probelor prelevate? În teste s-a demonstrat că utilizarea uscătorului duce la scăderea acumulării aldehidelor în separatorul de difuziune cu 10%. Rămâne de verificat în ce măsură

această valoare depinde de condițiile de prelevare de probe. Se presupune că această valoare depinde în mod decisiv de debitul gazului din uscător. S-ar putea eventual influența în mod pozitiv permeațiunea aldehidelor prin membrana de nafion, printr-o variațiune a gazului de spălare. Cu toate acestea, uscătorul este indispensabil pentru prelevări de probe din gazele reziduale cu temperaturi ridicate și conținut mare de umiditate, după cum este descris la punctul 7.3. Fără uscător, apa din sondă ar condensa iar separarea din difuzor ar fi afectată semnificativ. Pentru materialul membranei uscătorului se poate utiliza nafion, eventual și alți copolimeri, care să dea un alt coeficient de difuziune [B. Thalmann, 1987]. În privința utilizării uscătorului ar mai rămâne de clarificat, care aldehide se pierd în acest proces. Din rezultatele obținute s-a calculat doar conținutul total de aldehide, cu componenta principală butiraldehida. Aldehidele cu lanț scurt, precum formaldehida, pot cu siguranță traversa membrana uscătorului foarte ușor.

Deoarece prelevările de probe la Oltchim nu s-au făcut direct din instalația de gaze reziduale fierbinți, sistemul de încălzire a sondei de prelevare probe a putut fi testată doar în laborator. Adaptarea la temperatura mediului la Oltchim de 32°C – valoare maximă – nu poate fi considerată ca un test relevant sau reprezentativ.

Ciclonul reprezintă un instrument de separare a particulelor probat de ani de zile, însă ar trebui verificat în ce măsură acesta influențează rata de separare a aldehidelor. Ciclonul și-a demonstrat utilitatea și modul de funcționare și în testul efectuat la Oltchim, însă, în perioada de teste de peste 10 săptămâni de la Oltchim, separarea particulelor nu a reprezentat un punct critic pentru procedeul utilizat. În acest sens ar fi utilă o nouă testare, efectuată în condiții mai exigente în ceea ce privește particulele prelevate.

În colaborare cu laboratorul Oltchim, s-au menționat și alte arii de aplicare ale aparatului de prelevare probe. În grupa VOC intră în discuție și numeroase alte substanțe pe lângă aldehide. În urma rezultatelor bune avute cu testele făcute pentru aldehide, s-a sugerat un test pentru amine.

Pentru detectarea aldehidelor în apele de suprafață s-a înregistrat un succes parțial. Detectarea aldehidelor în canalul de deversare Oltchim dovedește în mod cert o legătură incontestabilă între concentrațiile de aldehide măsurate în aerul înconjurător (fig. 9.5). În acest fel s-a putut dovedi existența aldehidelor în apele de suprafață. Însă datorită valorii limită de detectare în apă relativ mare, conținutul de aldehide s-a putut analiza doar în perioadele de încărcare maximă a aerului cu aldehide. În funcție de vânt, concentrația de aldehide în aer s-a diminuat considerabil și, în consecință, nu s-au putut detecta aldehide în canalul de deversare. În acest sens, trebuie determinat, dacă acest lucru se datorează concentrației mici de aldehide din aer sau perioadei scurte de retenție a acestora. În condițiile de laborator s-a putut stabili perioada necesară aldehidelor de a se transfera din aer în apă. Mai departe, trebuie determinat, dacă compoziția apei reziduale din Oltchim favorizează descompunerea / dezagregarea aldehidelor în apă. Combinatul a efectuat analize ale apei reziduale, după cum am menționat mai sus, iar în laborator s-a putut efectua o simulare corespunzătoare cu probele de apă de la Oltchim. În urma prelevării de probe din apa reziduală direct lângă instalația de oxo-alcool și în urma unei comparații cu proba prelevată direct dinaintea deversării în râul Olt, se poate face o analiză a descompunerii aldehidelor în apele reziduale.

Datorită diminuării masive de conținut nu s-au putut detecta aldehide în râul Olt. Deoarece în cele 10 săptămâni de prelevări de probe acest lucru nu a fost probat, se pleacă de la premisa că în mod real conținutul de aldehide este sub limita de detectare. Este discutabil, dacă se poate concepe un sistem de analiză, prin care să se scadă drastic valoarea detectabilă. În final ar trebui ca prelevarea de probe să se facă asupra unui volum mult mai mare de apă și, apoi printr-un calcul proporțional, să se dovedească și existența concentrațiilor mai mici. Utilizarea dispozitivelor de separare prin difuziune de până acum limitează acest lucru. La un debit prea mare de apă, substanțele deja absorbite sunt purjate, respectiv suprafața disponibilă pentru adsorbție este deja ocupată de alte substanțe.

10. CONTRIBUȚIA PROPRIE

Până în momentul actual există doar puține analize care să demonstreze legătura dintre emisiile compușilor organici volatili și poluarea cu substanțe poluante existentă în apele de suprafață. Parțial acest lucru se datorează cantității mici de emisii, care sunt comparabile cu substanțele clasice poluante, precum emisiile de sulf sau oxizii de azot. În cea mare parte însă acest lucru se datorează faptului că aceste substanțe reactive și volatile sunt greu de depistat. Această grupă de compuși formează foarte ușor legături cu alte substanțe iar ulterior substanțele inițiale sunt imposibil de detectat. În plus, pentru detectarea lor în diverse forme de agregare și locații, este necesară o combinație specială de metode de prelevare de probe și analiză. În cadrul acestei lucrări s-a ales un mod de abordare interdisciplinar, care cuprinde atât domeniul ecologiei, al chimiei, precum și pe cel al hidrotehnicii. Aceasta a simplificat lucrurile deoarece în combinatul chimic există deja studii cuprinzătoare despre poluarea aerului și emisiile din instalațiile de producție oxo-alcool. Astfel s-a putut face o comparație directă între sistemul nou dezvoltat de prelevare probe și procedeele deja existente. Pentru alte domenii, precum analizarea aldehydelor în apă, au fost trimise probe spre evaluare către laboratorul Wessling din Stuttgart care deține cele mai moderne aparate de analiză. De subliniat este faptul că, analog la analiza fazei de gaz, s-a putut efectua și pentru probele de apă o acumulare selectivă a aldehydelor cu dispozitivul de difuziune. Astfel, prin exemplul Oltchim, s-a putut face pentru prima dată o legătură directă între emisiile de aldehyde și apariția lor într-un râu.

Sistemul de prelevare probe nou dezvoltat reprezintă o evoluție față de sistemul utilizat până acum la Oltchim. Acumularea selectivă a aldehydelor a condus la o îmbunătățire cu 10% față de metodele tradiționale în care se utilizau membrane de nafion. Fără acest tip de uscător, care nu este necesar pentru metoda selectată de prelevare probe, acumularea s-a îmbunătățit cu 20%. În acest fel, aparatul de separare prin difuziune s-a dovedit extrem de eficient în separarea și acumularea aldehydelor și, cu siguranță, și a altor substanțe din grupa VOC. În plus, pe lângă faptul că analizele au fost mai precise, aparatul s-a dovedit extrem de fiabil și robust.

Pe lângă eficiența crescută în privința prelevării de probe, sistemul reprezintă un progres din punct de vedere al modului de operare și al costurilor. În afară de costurile aferente construcției, costurile ulterioare sunt aproape inexistente. Ca și costuri curente se pot lua în calcul doar cele pentru stratul de acoperire al separatorului prin difuziune, însă acestea sunt extrem de mici, cantitățile necesare situându-se undeva în jurul valorilor de ml. Analiza efectuată prin HPLC sau cromatograf de gaz este un standard în laboratoare.

Comparativ cu procedeele ample și complicate, descrise la punctul 7.3, rezultatele analizelor se obțin mult mai simplu și în timp mult mai scurt.

Sistemul dezvoltat oferă posibilitatea de a preleva probe în condiții pentru care, până în momentul de față, nu au existat aparate adecvate. În acest fel există posibilitatea de a capta emisiile direct din coșul de fum și de a clasifica astfel emitenții individuali. Se pot preleva probe atât la temperaturi înalte, cât și în condiții

corozive. Acest sistem oferă posibilitatea de a analiza și alte substanțe din grupa VOC, motiv pentru care s-a stabilit deja cu Oltchim efectuarea următoarelor teste.

Pe lângă aria foarte largă de aplicare a noului sistem, s-au putut detecta mult mai exact emisiile provenite din instalația de producție oxo-alcool. Măsurile stabilite pentru prevenirea pierderilor în instalație, vor conduce în viitorul apropiat la diminuarea emisiilor de substanțe toxice.

Totuși, prin detectarea aldehydelor în canalul de deversare a apelor reziduale, s-a putut dovedi în principiu transferul aldehydelor din instalația de producție oxo-alcool în apele de suprafață. Pentru aceasta este necesară o concentrație relativă mare de aldehide în aerul înconjurător de cca. 2 mg/m³. Datorită structurii deschise a instalației de oxo-alcool, aceste valori pot fi atinse doar dacă se poate acumula mare de aldehide în aer. În acest caz se poate face o corelare directă între conținutul de aldehide din aer și cel din canalul de deversare a apelor reziduale.

Până în prezent nu prea există documente sau studii, care să ateste existența VOC în apele de suprafață. Un motiv ar fi, că pentru substanțele din această grupă nu există directive sau valori limită, care să reglementeze concentrațiile permise din apele de suprafață sau chiar din apele reziduale. Procesele de descompunere, menținere sau consecințele existenței acestor substanțe asupra apelor de suprafață, trebuie cercetate în continuare. Doar în acest fel se pot evalua în mod critic. Această lucrare oferă primele analize pentru aldehide, dar arată și dificultatea efectuării acestor măsurători. După cum s-a menționat și la punctul 9.7, se recomandă continuarea analizelor în această direcție.

Rezultatele obținute au fost publicate în reviste de specialitate naționale și internaționale. Prezenta lucrare cuprinde metodele actuale de prelevare probe și analiză a aldehydelor din apă și aer. Valorile de detectare a aldehydelor menționate aici pot fi un reper pentru posibilele valori limită necesare.

În multe țări europene concentrațiile de aldehide la locul de muncă sunt reglementate între valori de 0,2 până la 0,7 mg/m³. În studiile internaționale se recomandă o concentrație maximă permisă de 0,5 mg/m³.

Pentru concentrațiile de aldehide în apele de suprafață nu există încă metode de analiză comparabile cu cea din faza de gaz. În concluzie, valorile limită pentru ape trebuie să se orienteze mai întâi după limita de detectare a aldehydelor. În acest caz recomandarea este de 40 μg/l ca și valoare limită.



1 Uzinei Street, 240050 Râmnicu Vâlcea - ROMANIA
 Tel: +40-(0)250-701780 Fax: +40-(0)250-735446,730703
 Capătul social subscris și versat: 34.321.138.30 lei
 CIF-RO 1475261, J38/219/1991
 E-mail: desfaceri@oltchim.ro, Website: www.oltchim.ro

Certificare testării cu succes a noului aparat de prelevare probe pentru aldehyde la Oltchim SA, Rm. Valcea

În cadrul lucrării de doctorat pe care domnul Pfann a susținut-o la Universitatea Tehnică Timișoara, s-a testat la Râmnicu Vâlcea în perioada mai 2011 – iulie 2011 un nou sistem de prelevare probe pentru VOC la Oltchim SA. Probele au fost prelevate în instalația de producție oxo-alcool. Conform celor stabilite cu conducerea Oltchim au fost prelevate probe de aldehyde, în special butiraldehidă și propionaldehidă iar rezultatele obținute au fost comparate cu măsurătorile efectuate cu procedeele existente anterior.

Sistemul de prelevare probe dezvoltat de dl. Pfann se bazează pe procedeul de separare prin difuziune, prin care aldehydele sunt absorbite selectiv de o suprafață acoperită cu 2,4 – dinitrofenilhidrazină. Pentru a crea condiții ideale pentru separarea prin difuziune, aparatul de prelevare probe a fost echipat corespunzător cu un separator de particule, un uscător al gazului de măsură și un încălzitor. Analiza probelor prelevate a fost efectuată cu HPLC.

În perioada de test aparatul s-a dovedit a fi per ansamblu robust și fiabil. Rezultatele obținute în urma prelevării de probe arată o îmbunătățire considerabilă comparativ cu cele obținute de Oltchim SA prin utilizarea tuburilor Draeger. După o primă evaluare rezultă nu doar o îmbunătățire a prelevării de probe, ci și o simplificare a analizei prin HPLC. Un dezavantaj ar fi pregătirea mai laborioasă a prelevărilor și un timp de prelevare mai lung comparativ cu procedeul care utilizează tuburile Draeger.

Per ansamblu, sistemul dezvoltat de dl. Pfann reprezintă o alternativă interesantă și o abordare complet nouă în comparație cu procedeele utilizate până în prezent. Limita de detectare a aldehydelor a scăzut considerabil prin acest procedeu. În plus, din punctul nostru de vedere, acest sistem de prelevare probe are aplicabilitate în multe alte domenii. Din acest motiv recomandăm și chiar solicităm continuarea dezvoltării acestui sistem.

Îi dorim domnului Pfann mult succes în continuare cu lucrarea de doctorat.

Dr. Ing. Constantin Nistru
 DIRECTOR GENERAL



Alexandru Pana
 HEAD OF LABORATORIES

Fig. 10.1 Confirmare din Oltchim SA

Anexa 1

Centralizare a măsurătorilor poluării existente la Oltchim

Tipul probei	Parametrul	Punctul de prelevare	Frecvența de monitorizare	Metoda de monitorizare
Probe momentane	Acid clorhidric	Poarta principala Oltchim	1/zi	STAS 10943-89 Tubușoare Drager
		Electroliza cu membrane - Soda bloc, fulgi de perle		
	Clor	Ardere reziduuri - OLTQUINO		STAS 10946-877 Tubușoare Drager
		OLTQUINO - Propenoxid		
	Acid clorhidric	Monomer - Produsi clorurati	1/zi	STAS 10943-89 Tubușoare Drager
	Clor	Electroliza cu membrane - PVC I		STAS 10946-877 Tubușoare Drager
PVC II - Sinteze Organice				
Dicloropropan	Dicloropropan	Instalatia DCP - Sinteza Produsi Clorurati	2/lună	Cromatografic, Tubușoare Drager
		Instalatia DCP - Anhidrida ftalica		
Probe medii	Acid clorhidric Clor	Electroliza cu mercur	1/24 ore	STAS 10943-89 STAS 10946-876
Probe medii lunare	Pulberi sedimentabile	Propenoxid Instalatia VAR 1 - Platforma cladire tablou comanda	Proba medii lunare	STAS 10195-75
		Propenoxid Instalatia VAR 2 - Langa linia 1 de alimentare		
		Platforma depozit PVC I		
		Platforma depozit		

		PVC II		
Tipul probei	Parametrul	Punctul de prelevare	Frecvența de monitorizare	Metoda de monitorizare
Probe momentane	Acid clorhidric	Platforma I	1/zi	STAS 10943-89 Tubușoare Drager
		Drum poarta Clor		STAS 10946-877 Tubușoare Drager
	Clor	Drum societati constructii - Montaj		STAS 10943-89 Tubușoare Drager
		Drum poarta BARTER		STAS 10946-877 Tubușoare Drager
	Acid clorhidric	Drum poarta produși clorurati		STAS 10943-89 Tubușoare Drager
	Clor			STAS 10946-877 Tubușoare Drager
Probe medii	Acid clorhidric	B.M. & Company SRL	1/24 ore	

Anexa 2

Centralizare a măsurătorilor emisiilor existente la Oltchim

Secția	Parametru	Punct de emisie	Frecvența de monitorizare	Metoda de monitorizare
Electroliză cu mercur	HCl	Instalație de HCl - Coș de evacuare abgaze	2/lună	STAS 1 0943-89
	Cl ₂		2/lună	STAS 1 09436-77 Tubușoare Drager
	Mercur	Cuptor distilare mercur	2/lună	SR EN 1483-2003
Electroliză cu membrane	HCl	Instalație de HCl - Coș de evacuare abgaze	2/lună	STAS 1 0943-89 Tubușoare Drager
	Cl ₂		2/lună	STAS 1 09436-77 Tubușoare Drager
Sodă fulgi	NOx	Cuptor încălzire săruri	2/lună	Analizor de gaze
	SO ₂		2/lună	Analizor de gaze
	CO		2/lună	Analizor de gaze
	Pulberi în suspensii	Coloană capatre aerosoli	2/lună	STAS 10813-76
Sodă bloc	NOx	Cuptor încălzire săruri	2/lună	Analizor de gaze
	SO ₂		2/lună	Analizor de gaze
	CO		2/lună	Analizor de gaze
	Pulberi în suspensii	Coloană capatre aerosoli	2/lună	STAS 10813-76
Sodă perle	Pulberi în suspensii	Coloană capatre aerosoli	2/lună	STAS 10813-77

Secția	Parametru	Punct de emisie	Frecvența de monitorizare	Metoda de monitorizare
Monomer	1,1 diclorețan + 1,2 diclorețan	Vărf coloană absorpție neutralizare - DA 101 - pentru gazele reziduale de la clorurare directă și purificare DCE	2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Clorură de vinil		2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Etilenă		2/lună	Cromatografic
	HCl		2/lună	STAS 1 0943-89 Tubușoare Drager
	Cl ₂		2/lună	STAS 1 0946-77 Tubușoare Drager
	1,1 diclorețan	GB-201/A,B gaze reziduale de la oxiclорurare, de pe refularea compresorului pe care circulă gazele	2/lună	Cromatografic
	1,2 diclorețan		2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Clorură de vinil		2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Etilenă		2/lună	Cromatografic
	1,1 diclorețan	DA-301 gaze reziduale de la purificarea DCE	1/an	Cromatografic , Tubușoare Drager
	1,1 diclorețan	DA-303 + DA 306 gaze reziduale de la purificare DCE	1/an	Cromatografic , Tubușoare Drager
	1,1 diclorețan	DA-304 gaze reziduale de la purificare DCE	2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Diclorețan	AD-602 gaze reziduale de la bazinul de ape uzate	2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Clorură de vinil		2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
	Pulberi în suspensii	Cos gaze reziduale de la inst. Catalizator pentru oxiclорurare	1/an	STAS 10813-76

Secția	Parametru	Punct de emisie	Frecvența de monitorizare	Metoda de monitorizare
PVC I	Pulberi în suspensii	Instalație uscare-evacuare are rezidual, liniile A, B și III	1/luna (A, B) 2/lună (III)	STAS 10813-76
PVC II	Pulberi în suspensii	Instalație uscare-evacuare are rezidual, liniile A, B, I și II	1/luna (A, B) 2/lună (I, II)	STAS 10813-76
	Clorură de vinil	T-801 abgaze de la coloana de absorbție a cloruri de vinil în dicotilftalat	2/lună	Cromatografic , Tubușoare Drager
Oxoalcooli	CO	Coș gaze arse provenite de la cuptorul de cracare și cazanul de abur W 108	2/lună	Tubușoare Drager
	CO ₂		2/lună	Tubușoare Drager
Anhidridă ftalică-dioctilftalat	NOx	HU-400 (coș S 351) gaze reziduale de la unitatea pentru încălzirea uleiului termic, instalația AF	2/lună	Analizor de gaze
	SO ₂		2/lună	Analizor de gaze
	CO		2/lună	Analizor de gaze
	NOx	CCU 180 (coș S 180) gaze de ardere de la incinerarea catalitică a gazelor	2/lună	Analizor de gaze
	SO ₂		2/lună	Analizor de gaze
	CO		2/lună	Analizor de gaze
	NOx	HU-351 (coș S 351) gaze reziduale de la unitatea pentru încălzirea uleiului termic, instalația DOF	2/lună	Analizor de gaze
	SO ₂		2/lună	Analizor de gaze
	CO		2/lună	Analizor de gaze

Secția	Parametru	Punct de emisie	Frecvența de monitorizare	Metoda de monitorizare
Propenoxid	Propilenă	T 101/3,4 coș nr.1 - abgaze de la neutralizare gaze reziduale de la clorhidrinarea propilenei; 1 coș pentru 3 coloane	2/lună	Cromatografic
	Propan		2/lună	Cromatografic
	Etan		2/lună	Cromatografic
	Propilenă	T 101/3,4 coș nr.2 - abgaze de la neutralizare gaze reziduale de la clorhidrinarea propilenei; 1 coș pentru 2 coloane	2/lună	Cromatografic
	Propan		2/lună	Cromatografic
	Etan		2/lună	Cromatografic
	Pulberi în suspensii	Instalația Var 1 - coș nr.1	2/lună	STAS 10813 - 76
	Pulberi în suspensii	Instalația Var 1 - coș nr.2	2/lună	STAS 10813 - 76
	Pulberi în suspensii	Instalația Var 1 - coș nr.3	2/lună	STAS 10813 - 76
	Pulberi în suspensii	Instalația var SIC - linia 1, evacuare gaze de la cuptor	2/lună	STAS 10813 - 76
	Pulberi în suspensii	Instalația var SIC - linia 2, evacuare gaze de la cuptor	2/lună	STAS 10813 - 76
	DCP	DA-203 gaze reziduale de la absorpție abgaze de la purificare dicloropropan	2/lună	Tubușoare Drager
	HCl	Instalația Krebs cos evacuare abgaze	2/lună	STAS 10943-89
	NOx		2/lună	Analizor
	Pulberi în suspensii		2/lună	STAS 10813 - 76
	SO ₂		2/lună	Analizor
	CO		2/lună	Analizor
	TOC		saptamanal	Analizor
	HCl		Instalația Vichem cos evacuare abgaze	2/lună
	NOx	2/lună		Analizor

	Pulberi în suspensii		2/lună	STAS 10813 - 76
	SO ₂		2/lună	Analizor
	CO		2/lună	Analizor

Anexa 3

Rezultate generale ale măsurătorilor de substanțe poluante la Oltchim. Toate valorile sunt valori medii / lună din 2011.

Indicatori	pH	Cl⁻	NH₄⁺	Ca²⁺	Rez.	Susp.
Ianuarie	10.4	2,959.0	23.0	1,389.6	5,722.5	967.7
Februarie	10.2	1,987.9	66.3	846.5	4,034.6	1,161.5
Martie	11.1	2,073.9	21.0	832.5	4,329.9	1,059.8
Aprilie	11.4	3,203.3	18.5	1,270.0	6,349.8	959.7
Mai	11.7	2,860.5	4.2	1,543.2	6,339.9	928.3
Junie	11.6	2,647.7	4.5	1,370.7	5,800.3	832.4
Julie	11.5	3,418.3	7.7	1,717.2	6,915.2	903.0
August	11	3,519.2	8.5	1,722.4	7,302.4	818.6
Septembrie	11.5	3,300.0	8.1	1,400.0	7,000.0	653.0
Octombrie	11.8	3,100.0	6.0	1,500.0	6,200.0	900.0
Noiembrie	11.7	3,600.0	7.0	1,200.0	6,155.0	800.0
Decembrie	11.7	3,200.0	15.0	1,500.0	7,320.0	810.0

Indicatori	SO₄²⁻	CN⁻	CCO-Cr	Hg²⁺	Crom t.	Ni²⁺
Ianuarie	173.8	0.0003	431.7	0.0283	0.0133	0.0108
Februarie	145.7	0.0002	318.5	0.0231	0.0099	0.0091
Martie	164.9	0.0003	277.5	0.0386	0.0074	0.0053
Aprilie	160.7	0.0002	357.8	0.0347	0.0046	0.0067
Mai	186.6	0.0003	369.9	0.0186	0.0079	0.0045
Junie	255.1	0.0002	262.7	0.0097	0.0095	0.0064
Julie	199.1	0.0003	413.9	0.0036	0.0056	0.0073
August	183.7	0.0003	507.7	0.0041	0.0018	0.0049
Septembrie	220.0	0.0001	530.0	0.0035	0.0016	0.0023
Octombrie	320.0	0.0002	600.0	0.0090	0.0108	0.0170
Noiembrie	200.0	0.0001	350.0	0.0100	0.0065	0.0200
Decembrie	165.0	0.0002	520.0	0.0089	0.0045	0.0003

Anexa 4

Rezultate ale măsurătorilor de aldehide în aer din cadrul măsurătorilor existente la Oltchim.

Date	Depozit Lichide inflamabile [mg/m ³]	OXO II Grup Fabricatie [mg/m ³]	OXO LP Comprimare Gaz Sinteza [mg/m ³]
22-May-11	0.65	0.60	0.12
23-May-11	0.43	0.34	0.81
24-May-11	0.46	0.58	0.33
25-May-11	2.12	2.40	0.74
26-May-11	5.40	4.24	1.55
27-May-11	0.55	0.69	2.32
28-May-11	0.31	0.23	0.67
29-May-11	4.71	5.12	3.31
30-May-11	5.40	7.21	7.48
31-May-11	8.49	7.46	0.44
1-Jun-11	2.54	3.30	0.25
2-Jun-11	1.91	1.25	0.22
3-Jun-11	2.28	1.34	0.28
4-Jun-11	3.25	0.74	0.27
5-Jun-11	0.97	0.38	4.86
6-Jun-11	0.78	2.15	2.64
7-Jun-11	4.51	3.92	9.73
8-Jun-11	5.70	4.73	11.50

Date	Depozit Lichide inflamabile [mg/m ³]	OXO II Grup Fabricatie [mg/m ³]	OXO LP Comprimare Gaz Sinteza [mg/m ³]
9-Jun-11	3.62	3.40	4.37
10-Jun-11	2.41	1.31	1.55
11-Jun-11	4.63	2.30	1.35
12-Jun-11	0.99	1.53	1.34
13-Jun-11	0.94	1.31	1.27
14-Jun-11	3.82	1.64	0.44
15-Jun-11	4.77	0.85	0.73
16-Jun-11	1.59	2.30	1.54
17-Jun-11	1.74	4.84	1.68
18-Jun-11	7.13	5.80	1.66
19-Jun-11	9.48	8.42	0.95
20-Jun-11	8.66	11.50	0.57
21-Jun-11	10.41	9.84	0.43
22-Jun-11	9.67	0.00	1.36
23-Jun-11	11.20	6.94	1.49
24-Jun-11	9.11	6.35	1.45
25-Jun-11	7.67	9.43	1.57
26-Jun-11	1.99	3.10	7.12
27-Jun-11	5.81	1.30	6.73
28-Jun-11	5.59	0.92	0.93

Date	Depozit Lichide inflamabile [mg/m ³]	OXO II Grup Fabricatie [mg/m ³]	OXO LP Comprimare Gaz Sinteza [mg/m ³]
29-Jun-11	3.83	1.53	0.57
30-Jun-11	2.12	0.52	0.72
1-Jul-11	1.79	0.34	3.66
2-Jul-11	0.64	0.31	0.33
3-Jul-11	1.55	0.74	0.38
4-Jul-11	0.84	0.94	0.46
5-Jul-11	0.73	0.91	1.84
6-Jul-11	3.56	0.59	1.82
7-Jul-11	9.74	1.26	1.26
8-Jul-11	9.93	1.73	1.28
9-Jul-11	11.14	9.41	0.31
10-Jul-11	6.88	7.58	0.12
11-Jul-11	5.38	0.49	0.19
12-Jul-11	2.14	0.32	0.62
13-Jul-11	7.92	4.20	0.64
14-Jul-11	4.13	3.81	3.75
15-Jul-11	4.86	0.52	0.43
16-Jul-11	4.58	0.69	0.41
17-Jul-11	3.78	0.55	0.39
18-Jul-11	2.63	1.17	0.28
Date	Depozit Lichide	OXO II Grup	OXO LP Comprimare Gaz Sinteza

	inflamabile [mg/m ³]	Fabricatie [mg/m ³]	[mg/m ³]
19-Jul-11	2.41	0.22	0.36
20-Jul-11	0.77	0.61	0.35
21-Jul-11	0.49	0.10	0.22
22-Jul-11	0.53	1.80	0.75
23-Jul-11	0.86	0.78	0.38
24-Jul-11	1.31	0.79	0.39
25-Jul-11	1.53	0.71	0.47
26-Jul-11	1.88	0.32	0.28
27-Jul-11	1.59	0.32	0.21
28-Jul-11	1.63	1.10	0.10
29-Jul-11	0.94	0.89	0.67
30-Jul-11	3.26	0.94	0.43
31-Jul-11	1.64	1.12	0.27

Anexa 5

Comparație între rezultatelor măsurătorilor de aldehide din aer, efectuate cu ajutorul noului sistem de prelevare probe, și măsurătorile existente la Oltchim (coloana OXO LP Comprimare Gaz Sinteza). Toate măsurătorile au fost efectuate la punctul de măsurare OXO LP.

Date	Prelevare de probe cu uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe fără uscător [mg/m ³]	OXO LP Comprimare Gaz Sinteza [mg/m ³]
22-May-11	0.18	0.20	0.12
23-May-11	1.10	1.12	0.81
24-May-11	0.42	0.43	0.33
25-May-11	0.69	0.75	0.74
26-May-11	1.73	1.72	1.55
27-May-11	2.48	2.84	2.32
28-May-11	0.97	1.12	0.67
29-May-11	3.84	3.95	3.31
30-May-11	7.52	7.63	7.48
31-May-11	0.62	0.67	0.44
1-Jun-11	0.34	0.41	0.25
2-Jun-11	0.31	0.41	0.22
3-Jun-11	0.36	0.47	0.28
4-Jun-11	0.33	0.33	0.27
5-Jun-11	5.12	5.40	4.86
6-Jun-11	1.30	1.35	2.64
7-Jun-11	10.20	9.97	9.73
Date	Prelevare de probe cu uscător	Prelevare de probe fără uscător	OXO LP Comprimare Gaz

	[mg/m ³]	[mg/m ³]	Sinteza [mg/m ³]
8-Jun-11	10.45	10.89	11.50
9-Jun-11	5.12	5.60	4.37
10-Jun-11	1.69	1.71	1.55
11-Jun-11	1.48	1.52	1.35
12-Jun-11	1.48	1.61	1.34
13-Jun-11	1.39	1.42	1.27
14-Jun-11	0.51	0.53	0.44
15-Jun-11	0.73	0.78	0.73
16-Jun-11	1.52	1.61	1.54
17-Jun-11	1.89	1.94	1.68
18-Jun-11	1.84	1.91	1.66
19-Jun-11	1.18	1.32	0.95
20-Jun-11	0.63	0.71	0.57
21-Jun-11	0.48	0.53	0.43
22-Jun-11	1.46	1.54	1.36
23-Jun-11	1.61	1.76	1.49
24-Jun-11	1.49	1.53	1.45
25-Jun-11	1.67	1.74	1.57
26-Jun-11	7.39	7.45	7.12
27-Jun-11	6.83	6.96	6.73

Date	Prelevare de probe cu uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe fără uscător [mg/m ³]	OXO LP Comprimare Gaz Sinteza [mg/m ³]
28-Jun-11	0.99	1.06	0.93
29-Jun-11	0.63	0.68	0.57
30-Jun-11	0.77	0.82	0.72
1-Jul-11	4.39	4.52	3.66
2-Jul-11	0.42	0.45	0.33
3-Jul-11	0.37	0.46	0.38
4-Jul-11	0.52	0.61	0.46
5-Jul-11	2.04	2.09	1.84
6-Jul-11	1.89	1.91	1.82
7-Jul-11	1.31	1.37	1.26
8-Jul-11	1.36	1.42	1.28
9-Jul-11	0.34	0.38	0.31
10-Jul-11	0.21	0.24	0.12
11-Jul-11	0.31	0.39	0.19
12-Jul-11	0.54	0.62	0.62
13-Jul-11	0.72	0.77	0.64
14-Jul-11	4.12	4.25	3.75
15-Jul-11	0.48	0.51	0.43
16-Jul-11	0.46	0.52	0.41
17-Jul-11	0.43	0.48	0.39
Date	Prelevare de probe cu uscător	Prelevare de probe fără uscător	OXO LP Comprimare Gaz

	[mg/m ³]	[mg/m ³]	Sinteza [mg/m ³]
18-Jul-11	0.32	0.34	0.28
19-Jul-11	0.32	0.37	0.36
20-Jul-11	0.45	0.49	0.35
21-Jul-11	0.28	0.32	0.22
22-Jul-11	0.81	0.83	0.75
23-Jul-11	0.47	0.46	0.38
24-Jul-11	0.51	0.48	0.39
25-Jul-11	0.53	0.57	0.47
26-Jul-11	0.34	0.36	0.28
27-Jul-11	0.19	0.25	0.21
28-Jul-11	0.17	0.21	0.10
29-Jul-11	0.73	0.78	0.67
30-Jul-11	0.61	0.62	0.43
31-Jul-11	0.31	0.36	0.27

Anexa 6

Devieri procentuale ale valorilor măsurate pentru aldehide în aer rezultate în urma măsurătorilor cu noul sistem de prelevare probe, comparativ cu procedeul existent la Oltchim, cu și fără utilizarea uscătorului de gaz.

Date	Prelevare de probe cu uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe fara uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe sistemul Oltchim [mg/m ³]	Dev. vs Trockner	Dev. w/o Trockner
22-May-11	0.18	0.20	0.12	50.00%	66.67%
23-May-11	1.10	1.12	0.81	35.80%	38.27%
24-May-11	0.42	0.43	0.33	27.27%	30.30%
25-May-11	0.69	0.75	0.74	-6.76%	1.35%
26-May-11	1.73	1.72	1.55	11.61%	10.97%
27-May-11	2.48	2.84	2.32	6.90%	22.41%
28-May-11	0.97	1.12	0.67	44.78%	67.16%
29-May-11	3.84	3.95	3.31	16.01%	19.34%
30-May-11	7.52	7.63	7.48	0.53%	2.01%
31-May-11	0.62	0.67	0.44	40.91%	52.27%
1-Jun-11	0.34	0.41	0.25	36.00%	64.00%

Date	Prelevare de probe cu uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe fara uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe sistemul Oltchim [mg/m ³]	Dev. vs Trockner	Dev. w/o Trockner
2-Jun-11	0.31	0.41	0.22	40.91%	86.36%
3-Jun-11	0.36	0.47	0.28	28.57%	67.86%
4-Jun-11	0.33	0.33	0.27	22.22%	22.22%
5-Jun-11	5.12	5.40	4.86	5.35%	11.11%
6-Jun-11	1.30	1.35	2.64	- 50.76%	-48.86%
7-Jun-11	10.20	9.97	9.73	4.83%	2.47%
8-Jun-11	10.45	10.89	11.50	-9.13%	-5.30%
9-Jun-11	5.12	5.60	4.37	17.16%	28.15%
10-Jun-11	1.69	1.71	1.55	9.03%	10.32%
11-Jun-11	1.48	1.52	1.35	9.63%	12.59%
12-Jun-11	1.48	1.61	1.34	10.45%	20.15%
13-Jun-11	1.39	1.42	1.27	9.45%	11.81%
14-Jun-11	0.51	0.53	0.44	15.91%	20.45%
Date	Prelevare de probe cu uscător	Prelevare de probe fara uscător	Prelevare de probe sistemul	Dev. vs Trockner	Dev. w/o Trockner

	[mg/m ³]	[mg/m ³]	Oltchim [mg/m ³]		
15-Jun-11	0.73	0.78	0.73	0.00%	6.85%
16-Jun-11	1.52	1.61	1.54	-1.30%	4.55%
17-Jun-11	1.89	1.94	1.68	12.50%	15.48%
18-Jun-11	1.84	1.91	1.66	10.84%	15.06%
19-Jun-11	1.18	1.32	0.95	24.21%	38.95%
20-Jun-11	0.63	0.71	0.57	10.53%	24.56%
21-Jun-11	0.48	0.53	0.43	11.63%	23.26%
22-Jun-11	1.46	1.54	1.36	7.35%	13.24%
23-Jun-11	1.61	1.76	1.49	8.05%	18.12%
24-Jun-11	1.49	1.53	1.45	2.76%	5.52%
25-Jun-11	1.67	1.74	1.57	6.37%	10.83%
26-Jun-11	7.39	7.45	7.12	3.79%	4.63%
27-Jun-11	6.83	6.96	6.73	1.49%	3.42%

Date	Prelevare de probe cu uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe fara uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe sistemul Oltchim [mg/m ³]	Dev. vs Trockner	Dev. w/o Trockner
28-Jun-11	0.99	1.06	0.93	6.45%	13.98%
29-Jun-11	0.63	0.68	0.57	10.53%	19.30%
30-Jun-11	0.77	0.82	0.72	6.94%	13.89%
1-Jul-11	4.39	4.52	3.66	19.95%	23.50%
2-Jul-11	0.42	0.45	0.33	27.27%	36.36%
3-Jul-11	0.37	0.46	0.38	-2.63%	21.05%
4-Jul-11	0.52	0.61	0.46	13.04%	32.61%
5-Jul-11	2.04	2.09	1.84	10.87%	13.59%
6-Jul-11	1.89	1.91	1.82	3.85%	4.95%
7-Jul-11	1.31	1.37	1.26	3.97%	8.73%
8-Jul-11	1.36	1.42	1.28	6.25%	10.94%
9-Jul-11	0.34	0.38	0.31	9.68%	22.58%
10-Jul-11	0.21	0.24	0.12	75.00%	100.00%
Date	Prelevare de probe cu uscător	Prelevare de probe fara uscător	Prelevare de probe sistemul	Dev. vs Trockner	Dev. w/o Trockner

	[mg/m ³]	[mg/m ³]	Oltchim [mg/m ³]		
11-Jul-11	0.31	0.39	0.19	63.16%	105.26%
12-Jul-11	0.54	0.62	0.62	- 12.90%	0.00%
13-Jul-11	0.72	0.77	0.64	12.50%	20.31%
14-Jul-11	4.12	4.25	3.75	9.87%	13.33%
15-Jul-11	0.48	0.51	0.43	11.63%	18.60%
16-Jul-11	0.46	0.52	0.41	12.20%	26.83%
17-Jul-11	0.43	0.48	0.39	10.26%	23.08%
18-Jul-11	0.32	0.34	0.28	14.29%	21.43%
19-Jul-11	0.32	0.37	0.36	- 11.11%	2.78%
20-Jul-11	0.45	0.49	0.35	28.57%	40.00%
21-Jul-11	0.28	0.32	0.22	27.27%	45.45%
22-Jul-11	0.81	0.83	0.75	8.00%	10.67%
23-Jul-11	0.47	0.46	0.38	23.68%	21.05%

Date	Prelevare de probe cu uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe fara uscător [mg/m ³]	Prelevare de probe sistemul Oltchim [mg/m ³]	Dev. vs Trockner	Dev. w/o Trockner
24-Jul-11	0.51	0.48	0.39	30.77%	23.08%
25-Jul-11	0.53	0.57	0.47	12.77%	21.28%
26-Jul-11	0.34	0.36	0.28	21.43%	28.57%
27-Jul-11	0.19	0.25	0.21	-9.52%	19.05%
28-Jul-11	0.17	0.21	0.10	70.00%	110.00%
29-Jul-11	0.73	0.78	0.67	8.96%	16.42%
30-Jul-11	0.61	0.62	0.43	41.86%	44.19%
31-Jul-11	0.31	0.36	0.27	14.81%	33.33%

Anexa 7

Rezultatele măsurătorilor de aldehide din canalul de deversare a apei reziduale Oltchim.

Data	Canalul de deversare $\mu\text{g/l}$	Data	Canalul de deversare $\mu\text{g/l}$
2-Jun-11	0.00	2-Jul-11	0.00
3-Jun-11	0.00	3-Jul-11	0.00
4-Jun-11	0.00	4-Jul-11	0.00
5-Jun-11	65.00	5-Jul-11	172.00
6-Jun-11	79.00	6-Jul-11	139.00
7-Jun-11	230.00	7-Jul-11	55.00
8-Jun-11	325.00	8-Jul-11	0.00
9-Jun-11	71.00	9-Jul-11	0.00
10-Jun-11	0.00	10-Jul-11	0.00
11-Jun-11	0.00	11-Jul-11	0.00
12-Jun-11	0.00	12-Jul-11	0.00
13-Jun-11	0.00	13-Jul-11	435.00
14-Jun-11	0.00	14-Jul-11	384.00
15-Jun-11	0.00	15-Jul-11	312.00
16-Jun-11	0.00	16-Jul-11	0.00
17-Jun-11	0.00	17-Jul-11	0.00
18-Jun-11	43.00	18-Jul-11	0.00
19-Jun-11	48.00	19-Jul-11	0.00
20-Jun-11	0.00	20-Jul-11	0.00
21-Jun-11	0.00	21-Jul-11	0.00
22-Jun-11	0.00	22-Jul-11	0.00
23-Jun-11	0.00	23-Jul-11	0.00
24-Jun-11	0.00	24-Jul-11	0.00
25-Jun-11	0.00	25-Jul-11	0.00
26-Jun-11	0.00	26-Jul-11	0.00
27-Jun-11	132.00	27-Jul-11	0.00
28-Jun-11	58.00	28-Jul-11	47.00
29-Jun-11	0.00	29-Jul-11	0.00
30-Jun-11	0.00	30-Jul-11	91.00
1-Jul-11	0.00	31-Jul-11	0.00

Anexa 8

Viteza vântului măsurată în timpul prelevării de probe pentru aldehide din instalația de producție oxo-alcool.

Date	Viteza vântului m3/s	Date	Viteza vântului m3/s	Date	Viteza vântului m3/s
22-May-11	8	15-Jun-11	6	9-Jul-11	6
23-May-11	4	16-Jun-11	4	10-Jul-11	7
24-May-11	9	17-Jun-11	3	11-Jul-11	8
25-May-11	7	18-Jun-11	3	12-Jul-11	9
26-May-11	3	19-Jun-11	5	13-Jul-11	7
27-May-11	2	20-Jun-11	7	14-Jul-11	1
28-May-11	5	21-Jun-11	7	15-Jul-11	4
29-May-11	4	22-Jun-11	3	16-Jul-11	5
30-May-11	2	23-Jun-11	6	17-Jul-11	6
31-May-11	12	24-Jun-11	5	18-Jul-11	6
1-Jun-11	8	25-Jun-11	5	19-Jul-11	5
2-Jun-11	8	26-Jun-11	1	20-Jul-11	7
3-Jun-11	6	27-Jun-11	2	21-Jul-11	8
4-Jun-11	4	28-Jun-11	7	22-Jul-11	6
5-Jun-11	2	29-Jun-11	13	23-Jul-11	4
6-Jun-11	2	30-Jun-11	10	24-Jul-11	5
7-Jun-11	1	1-Jul-11	4	25-Jul-11	7
8-Jun-11	1	2-Jul-11	6	26-Jul-11	7
9-Jun-11	4	3-Jul-11	6	27-Jul-11	8
10-Jun-11	5	4-Jul-11	7	28-Jul-11	5
11-Jun-11	7	5-Jul-11	5	29-Jul-11	4
12-Jun-11	4	6-Jul-11	6	30-Jul-11	6
13-Jun-11	10	7-Jul-11	4	31-Jul-11	5
14-Jun-11	9	8-Jul-11	4		

Anexa 9

Rezultate ale măsurătorilor pentru viteza vântului în instalație de producție oxoalcohol, aldehide în aer și aldehide în canalul de deversare a apei reziduale Oltchim.

Data	Viteza vântului m3/s	Prelevare de probe cu uscător [mg/m³]	Aldehide în canalul de deversare µg/l
22-Mai-11	8	0.18	
23-Mai-11	4	1.10	
24-Mai-11	9	0.42	
25-Mai-11	7	0.69	
26-Mai-11	3	1.73	
27-Mai-11	2	2.48	
28-Mai-11	5	0.97	
29-Mai-11	4	3.84	
30-Mai-11	2	7.52	
31-Mai-11	12	0.62	
1-Iun-11	8	0.34	
2-Iun-11	8	0.31	0.00
3-Iun-11	6	0.36	0.00
4-Iun-11	4	0.33	0.00
5-Iun-11	2	5.12	65.00
6-Iun-11	2	1.30	79.00
7-Iun-11	1	10.20	230.00
8-Iun-11	1	10.45	325.00
9-Iun-11	4	5.12	71.00
10-Iun-11	5	1.69	0.00
11-Iun-11	7	1.48	0.00
12-Iun-11	4	1.48	0.00
13-Iun-11	10	1.39	0.00
14-Iun-11	9	0.51	0.00
15-Iun-11	6	0.73	0.00
16-Iun-11	4	1.52	0.00
17-Iun-11	3	1.89	0.00
18-Iun-11	3	1.84	43.00

Data	Viteza vântului m3/s	Prelevare de probe cu uscător [mg/m³]	Aldehide în canalul de deversare µg/l
19-Iun-11	5	1.18	48.00
20-Iun-11	7	0.63	0.00
21-Iun-11	7	0.48	0.00
22-Iun-11	3	1.46	0.00
23-Iun-11	6	1.61	0.00
24-Iun-11	5	1.49	0.00
25-Iun-11	5	1.67	0.00
26-Iun-11	1	7.39	0.00
27-Iun-11	2	6.83	132.00
28-Iun-11	7	0.99	58.00
29-Iun-11	13	0.63	0.00
30-Iun-11	10	0.77	0.00
1-Iul-11	4	4.39	0.00
2-Iul-11	6	0.42	0.00
3-Iul-11	6	0.37	0.00
4-Iul-11	7	0.52	0.00
5-Iul-11	5	2.04	172.00
6-Iul-11	6	1.89	139.00
7-Iul-11	4	1.31	55.00
8-Iul-11	4	1.36	0.00
9-Iul-11	6	0.34	0.00
10-Iul-11	7	0.21	0.00
11-Iul-11	8	0.31	0.00
12-Iul-11	9	0.54	0.00
13-Iul-11	7	0.72	435.00
14-Iul-11	1	4.12	384.00
15-Iul-11	4	0.48	312.00
16-Iul-11	5	0.46	0.00
17-Iul-11	6	0.43	0.00
18-Iul-11	6	0.32	0.00
19-Iul-11	5	0.32	0.00
20-Iul-11	7	0.45	0.00

Data	Viteza vântului m3/s	Prelevare de probe cu uscător [mg/m³]	Aldehide în canalul de deversare µg/l
21-Iul-11	8	0.28	0.00
22-Iul-11	6	0.81	0.00
23-Iul-11	4	0.47	0.00
24-Iul-11	5	0.51	0.00
25-Iul-11	7	0.53	0.00
26-Iul-11	7	0.34	0.00
27-Iul-11	8	0.19	0.00
28-Iul-11	5	0.17	47.00
29-Iul-11	4	0.73	0.00
30-Iul-11	6	0.61	91.00
31-Iul-11	5	0.31	0.00

BIBLIOGRAFIE

- [1] Andrews K. B. A, Reinhart R. M., 1984, Predicting Release for Formaldehyde from Cellulosis Textiles, Formaldehyd Analytical Chemistry and Toxicology, American Chemical Society
- [2] Ansyco, 2011, Homepage
- [3] Ansyco, 2008, Company brochure
- [4] Badaluța-Minda C., Crețu Gh., 2010, Bazele gospodării apelor, Orizonture Universitare, Timisoara
- [5] Baumann W., 1985, HPLC – Detektoren, Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium 35, pp. M2-M41
- [6] Baumbach G., 1983, Messverfahren für Aldehyd-Emissionen in Verbrennungsabgasen, Staub-Reinhaltung der Luft 43, pp. 95-111
- [7] Bitterlich W., Hadj-Obid G., 1990, Zusammensetzung, Zustandsgrößen und Transportgrößen der Verbrennungsgase von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen, VDI Fortschrittsberichte, Düsseldorf
- [8] Borza, C. I., 2003, Ecologie si protectia mediului, Editura Eurobit, Timisoara
- [9] Brown V. M., Crump D. R., Gavin M. A., Gardiner D., 1994, Aldehydes in the Non-Industrial Indoor Environment, Royal Society of Chemistry, Spec. Publ. 108, pp 357-365
- [10] Cox R. A., 1981, Physico – Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Commission for the European Communities
- [11] Crețu Gh., 1976, Economia apelor, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti
- [12] Dasgupta P. K., 1990, Automated Measurement of Atmospheric Trace Gases – Diffusion Based Collection and Analysis, American Chemical Society
- [13] Dasgupta P. K., Dong S., Hwang H., Yang H., Genfa G., 1988, Continuous Liquid – Phase Fluorometry Coupled to a Diffusion Scrubber for the Realtime Determination of Atmospheric Formaldehyde, Hydrogen Peroxide and Sulfur Dioxide, Atmos. Environ. 22 pp 949-963
- [14] Dong S., Dasgupta P. K., 1987, Fast Fluorometric Flow Injection Analysis of Formaldehyde in Atmospheric Water, Environ. Sci. Technol. 21, pp 581-588
- [15] Ferm M., 1979, Method for the Determination of Atmospheric Ammonia, Atmos. Environ. 13, pp. 1385-1393
- [16] Fonderie V., Peeters J., 1981, Rate Constant of the Reaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2 - \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$, Physico – Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Commission of the European Communities, Dordrecht
- [17] Fracchia M. F., Schuette F. J., Mueller P. K., 1967, A Method for Sampling and Determination of Organic Carbonyl Compounds in Automobile Exhaust, Environ. Sci. Technol. 11, pp. 915-922
- [18] Fuchs N. A., 1964, The Mechanics of Aerosols, Pergamon Press Oxford
- [19] Garcia J. P., Beyne-Masclat S., Mouvier G., Masclat P., 1992, Emissions of Volatile Organic Compounds by Coal-Fired Power Stations, Atmos. Environ. 26 A, pp 1589-1597
- [20] Geng A. C., Chen Z. L., Siu G. G., 1992, Determination of Low-Molecular-Weight Aldehydes in Stack Gas and Automobile Exhaust Gas by Liquid Chromatography, Anal. Chim. Acta 257, pp 99-104

- [21] Giurma I., 2000, Sisteme de gospodaria apelor, Editura Cermi, Iasi
- [22] Gormley P. G., Kennedy M., 1948, Diffusion from a Stream Flowing Through a Cylindrical Tube, Proceedings of the Royal Irish Academy 52, pp. 163-169
- [23] Götze H.-J., Harke S., 1989, Determination of Aldehydes and Ketones in Natural Gas Combustion in the ppb-Range by High Performance Liquid Chromatography, Fres. J. Anal. Chem. 335, pp 286-288
- [24] Grosjean D., Grosjean E., Williams E. L., 1993, Atmospheric Chemistry of unsaturated Alcohols, Environ. Sci. Technol. 27, pp 2478-2485
- [25] HG 100/2002, Aproba normele de calitate pe care trebuie sa le indeplineasca apele de suprafata utilizate pentru potabilizare si normativul privind metodele de masurare si frecventa de prelevare si analiza a probelor din apele de suprafata destinate producerii de apa potabila
- [26] HG 202/2002, Aproba normele tehnice privind calitatea apelor de suprafata care necesita protectie si ameliorare in scopul sustinerii vietii piscicole
- [27] HG 351/2005, Privind aprobarea Programului de eliminare treptata a evacuarilor, emisiilor si pierderilor de substante prioritare periculoase
- [28] HG 459/2002, Aproba normele de calitate pentru apa din zonele naturale amenajate pentru imbariere
- [29] Houlgate P. R., Dhingra K. S., Nash S. J., Evans W. H., 1989, Determination of Formaldehyde and Acetaldehyde in Mainstream Cigarette Smoke by High-Performance Liquid Chromatography, Analyst 114, pp 355-360
- [30] Jost D., 1994, Die neue TA-Luft, Weka-Verlag
- [31] Kallinger G., 1994, Entwicklung einer diffusionskontrollierten Probenahme von C₁-C₄ Aldehyden zum Einsatz in der Emissionsüberwachung, Diplomarbeit LMU
- [32] Kirschmer P., 1992, Aldehydes in Air, Andalusis Magazin 20, pp. 48-50
- [33] Klockow D., 1987, Zum gegenwärtigen Stand der Probenahme von Spurenstoffen in der freien Atmosphäre, Fres. Z. Anal. Chem 326, Germany, pp. 5-24
- [34] Kolar J., 1975, Aldehyde - eine bedeutsame Gruppe luftverunreinigender Stoffe?, TÜ 16, pp. 68-78
- [35] Levaggi D. A., Feldstein M., 1970, The Determination of Formaldehyde, Acrolein, and Low Molecular Weight Aldehydes in Industrial Emissions on a Single Collection Sample, Journal of the Air Pollution Control Association 20, pp 312-313
- [36] Little J. C., Hodgson A. T., Gadgil A. J., 1994, Modelling Emissions of Volatile Organic Compounds from New Carpets, Atmos. Environ. 28, pp 227-234
- [37] Mai M., Struschka M., Gaumbach G., 1990 Messverfahren zur Bestimmung von gas- und aerosolförmigen organischen Emissionen, VDI-Fortschrittsberichte, VDI-Verlag, Düsseldorf
- [38] Malejczyk M., 1987, Beiträge zur Analytik atmosphärischer Stickstoff - Sauerstoff - Verbindungen, Dissertation Universität Dortmund
- [39] Mansfield C.T., Hodge B.T., Hege R.B., Hamlin W.C., 1977, Analysis of Formaldehyde in Tobacco Smoke by High Performance Liquid Chromatography, Journal of Chromatographic Science 15, pp. 301-302

- [40] Maunz M., Büttner H., 1994, Particle Collection by Small Cyclones as Function of Flow Rate, Geometric Dimensions and Particle Size, *J. Aerosol Sci.* 25, pp. 457-458
- [41] Mayinger F., Stephan K., 1988, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer Verlag
- [42] Mersmann A., 1993, *Grundlagen der Verfahrenstechnik, Unterlagen zur Vorlesung*
- [43] Mersmann A., 1980, *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer Verlag
- [44] Moore M., McFarland A., 1994, Performance Modeling of Single-Inlet Aerosol Sampling Cyclones, *J. Aerosol Sci.* 27, pp. 493-494
- [45] Moore M., McFarland A., 1993, Performance Modelling of Single-Inlet Aerosol Sampling Cyclones, *Envir. Sci. Technol.* 27, pp 1842-1848
- [46] National Institute of Occupational Safety and Health NIOSH, 2007, *Manual of Analytical Methods*, Nr.4303
- [47] National Institute of Occupational Safety and Health NIOSH, 2008, *Manual of Analytical Methods*, Nr. 3532
- [48] National Institute of Occupational Safety and Health NIOSH, 2009, *Manual of Analytical Methods*, Nr. 3482
- [49] National Institute of Occupational Safety and Health NIOSH, 2011, *Manual of Analytical Methods*, Nr. 3891
- [50] Nelson G. O., 1980, *Controlled Test Atmospheres*, Ann Arbor Science Publishers
- [51] Niemann G., Hirt M., 1981, *Maschinenelemente*, Springer Verlag
- [52] Niessner R., Malejczyk M., Schilling M., Klockow D., 1987, Die Diffusion als Probenahmeprinzip zur Gas/Partikeltrennung, *Aktuelle Aufgaben der Messtechnik in der Luftreinhaltung VDI Nr. 608*, pp. 153-158
- [53] Occupational Safety and Health Administration OSHA, 2006, *Organic Methods Evaluation Branch*, Nr. 74
- [54] Occupational Safety and Health Administration OSHA, 2011, *Organic Methods Evaluation Branch*, Nr. 106
- [55] Oltchim SA, 2010, *Company guidelines*
- [56] Perma Pure, 2011, *Homepage*
- [57] Pfann O., Cretu Gh., 2010, Economic crisis of Romania, new chance to relate pollution of surface water to contaminator, *Buletinul Sciintific, UPT*
- [58] Pfann O., 2011, Denuders as a sampling tool for Volatile Organic Compounds, *SGEM, International Multidisciplinary Scientific Geoconference*, pp 1193-1199
- [59] PISOI I., DANIELESCU C., MANEA F., MASU S., SAVII C., BURTICA G., 2011, *AES Bioflux*, Vol. 3, pp 187-193
- [60] Pop A., Ilinoiu E., Manea F., PISOI I., BURTICA G., 2011, Determination of organic pollutants from water by electrochemical methods, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol 10
- [61] Possanzini M., 1984, Development of a KI Annular Denuder for NO₂ Collections, *Anal. Letters* 17, pp. 887-896
- [62] Possanzini M., 1983, New Design of a High-Performance Denuder for the Sampling of Atmospheric Pollutants, *Atmos. Environ.* 17, pp 2605-2610
- [63] Risner C. H., Martin P., 1994, Quantitation of Formaldehyde, Acetaldehyde and Acetone in Sidestream Cigarette Smoke by High-

- Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatographic Science* 32, pp 76-82
- [64] Roe F.J.C., Wood D., 1992, Acetaldehyde and Formaldehyde: Is There a Cancer Risk for Man?, *Indoor Environment* 1, pp 8-15
- [65] Sethi V., 1993, Particle Impaction Patterns from a Circular Jet, *Aerosol Sci. Technol.* 18, pp 1-10
- [66] STAS 1343/0-89, Determinarea cantitatilor de apa de alimentare, prescriptii generale
- [67] Thalmann B., 1987, Untersuchungen zur Verbesserung der Emissionsmesstechnik von Gases, Dissertation Universität Hamburg
- [68] VDI, 1979, Richtlinie 3484: Messen von Aldehyden, Blatt Nr.1
- [69] VDI, 1979 Richtlinie 3862: Messen aliphatischer Aldehyde (C₁-C₃) nach dem MBTH-Verfahren, Blatt Nr.1
- [70] VDI, 1992, Wärmeatlas
- [71] Wagner W., 1988, Rohrleitungstechnik, Vogel-Verlag
- [72] Winiwater W., 1988, A Procedure for Calculating the Sampling Efficiency in Annular Denuders, *J. Aerosol Sci.* 19, pp. 1055-1058
- [73] Winiwater W., 1989, A Calculating Procedure for the Determination of the Collection Efficiency in Annular Denuders, *Atmos. Environ.* 23, pp. 1997-2002
- [74] Worsnop D. R., Zahniser M. S., Kolb C. E., 1991, Uptake of Gas - Phase Aldehydes by Water Surface, *J. Phys. Chem.* 96, pp. 452-460
- [75] 45/2005, Ordin al MMGA pentru aprobarea Metodologiei de evaluare a riscului substantelor periculoase din listele I si II ai substantelor prioritare/prioritar periculoase in mediul acvatic prin modelare matematica si a metodologiei de evaluare a impactului substantelor periculoase din listele I si II ai substantelor prioritare/prioritar periculoase in mediul acvativ, prin texte ecotoxicologice - algeverzi, dafnia pesti