



gombaállóság növekedéséhez. Ugyan mindkét vizsgálati gombafaj képes a hemicellulózok lebontására, de az egyéb faalkotók mit a lignin, cellulóz és járulékos anyagok hő- ill. enzimátikus degradáció előtti és utáni mennyiségi ismerete által kaphatunk csak teljes képet a lezajló folyamatokról.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a Gazdasági és Közlekedési Minisztériumnak a GVOP-3.1.1-2004-05-0428/3.0 „Vegyszermentes faanyagvédelmi eljárás kidolgozása és kísérleti berendezés megépítése” c. projekthez nyújtott támogatásért.

Irodalomjegyzék

- Barlai E (1961) Fanemesítés termikus eljárással. Faipari Kutatások 1961/1., 79
- Bosshard H (1984) Holzkunde Band 3, Aspekte der Holzbearbeitung und Holzverwertung, Brikhäuser Verlag, Stuttgart
- Bourgeois J, Janin G, Guyonnet R (1991) La mesure de couleur: une méthode d'étude et d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolysé. *Holzforschung* 45:377-382
- Ladner C, Halmschlagner E (2002) Dauerhaftigkeit von modifiziertem Holz gegenüber holzzerstörenden Pilzen. *Modifiziertes Holz - Eigenschaften und Märkte*, Band 3, BOKU, Wien, 191-220,
- Németh K (1998) A faanyag degradációja. Szaktudás Kiadóház Rt.
- Niemz P, Mariani S, Torres M (2003) Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Holz. *Holz-Zentralblatt* 42:2
- Scheiding W (2006) 4. Europäischer Thermoholz-Workshop-Leipzig, Tagungsband CD
- Stamm AJ, Hansen LA (1937) Minimizing wood shrinkage and swelling: Effect of heating in various gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29(7):831-833
- Tiemann HD (1920) Effect of different method of drying on the strength and hygroscopicity of wood, 3rd ed. *The kiln drying of lumber*. J.P. Lippincott Co., Philadelphia, 256-264
- MSZ EN 113: 2001 A farontó bazídiomos gombák elleni megelőző hatásosság meghatározásának vizsgálati módszere. A hatásosság határértékének meghatározása
- MSZ EN 350-2:1998 A fa és a fa alapanyagú termékek tartóssága. A tömör fa természetes tartóssága. 2. rész: Egyes jelentős európai fafajok természetes tartósságára és kezelhetőségére vonatkozó útmutató szabványok

Dioxinok keletkezése különös tekintettel a megújuló energiát használó kazánokra

JUVANCZ Zoltán¹, PATKÓ István¹, SZERLETICSNÉ TÚRI Mária²

¹ Budapesti Műszaki Főiskola, Környezetmérnöki Intézet

² Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal

Kivonat

A dioxin vegyületcsalád számos tagja rendkívül intenzív mérgező hatással rendelkezik, ezért a dioxinok kibocsátásának csökkentése a környezetvédelem kiemelt feladata. A közlemény mélyebben foglalkozik a dioxinok keletkezésének csökkentésével a megújuló energiák, különösen az ipari fatüzelés alkalmazása során. Az utóbbira azért van szükség, mert a kiotói egyezmény értelmében a fatüzelés szerepe nő energia ellátásunkban, de figyelni kell arra, hogy ez ne vonjon maga után megemelkedett környezetszennyezést.

Kulcsszavak: dioxinok, megújuló energia, fatüzelés, környezetvédelem.

Creation of dioxins, with special with regard to renewable energy furnaces

Abstract

Many of the dioxin type chemicals are very poisonous, therefore decreasing dioxin emission is an important environment protection task. This article provides an in-depth review of the dioxin creation when using renewable energy sources, especially industrial wood burning. The latter is important because wood burning is increasingly important in our energy production according to the Kyoto Accord, but this should not result in increased environment contamination.

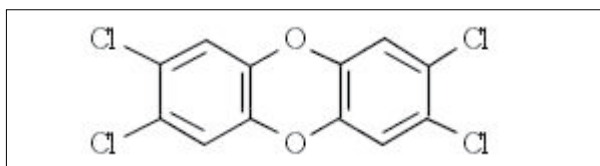
Key words: dioxins, renewable energy, wood burning, environment.

Dioxinok szerkezete és biológiai hatása

A poliklórozott dibenzo-p-dioxin (PCDD) és poliklórozott dibenzo-furán (PCDF) szerkezetű vegyületeket összefoglaló néven dioxinoknak hívjuk (Dobolyi 1999, Huang és Buekens 1996). A dioxinok közül 17 vegyületéről már kétséget kizáróan megállapították a kiemelkedően nagy mérgező hatást. A legveszélyesebb közülük az 1. ábrán szereplő 2,3,7,8-tetrakloro-dibenzo-p-dioxin (TCDD). Ez a vegyület szájon át adagolva már 0,6 µg/kg testtömeg dózisban is a hím tengerimalacok felének elhullását (o.v. LD₅₀) okozta. A többi dioxin változó mértékű, kisebb toxicitással rendelkezik.

Az egyes vegyületek hatásának jellemzésére leggyakrabban toxicitási ekvivalencia faktorukat (TEF) használjuk, ami kifejezi az egyes kongenerek toxicitását a legtoxikusabb dioxinhoz (TCDD) viszonyítva (Dobolyi 1999, Huang és Buekens 1996, 1883/2006/EK Bizottsági rendelet II. melléklet függeléke). Egy dioxin keverék mérgező hatását leggyakrabban TEQ (toxikus egyenérték) kifejezéssel adják meg.

A dioxinok jellegzetes bőrelváltozásokat (klórakne), cukorbetegséget és tüdővizenyőt eredményeznek. Károsítják az immunrendszert és az idegrendszert (Dean és Boening 1998, Schecter és társai 1995, <http://downloads.heartland.org/15202.pdf.htm>). A csoport egyes tagjai daganatkeltő (máj, pajzsmirigy, tüdő és nyirokcsomó) (Steenland és társai 2004, Douglas és társai 1998) és torzító hatásúak,



1. ábra 2,3,7,8-tetrakloro-dibenzo-p-dioxin (TCDD)

Figure 1 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD)

megzavarják az enzimek és a hormonok működését. Veszélyességüket fokozza, hogy a dioxinok nehezen lebomló, perzisztens vegyületek (<http://www.pops.int/> Stockholmi egyezmény, <http://www.dioksyny.pl/files/Draft-BAT-BEP-Dec-2004.pdf>).

Dioxinok keletkezése

A dioxinok főleg az elégtelen égés során keletkeznek (Environment Australia, Incineration and Dioxins 1999, Sidhu és társai 1995, Tuppurainen és társai 1998, Yasuhara és társai 2003, Marklund 2005, Stieglitz és Vogg 1987), a de novo szintézis úton (<http://www.dioksyny.pl/files/Draft-BAT-BEP-Dec-2004.pdf>, Tuppurainen és társai 1998, Marklund 2005, Stieglitz és Vogg 1987) ahol a szerves klór, szén, víz és oxigén a kiinduló komponensek. Mint ismeretes, a de novo szintézis alatt a komplex molekuláknak az egyszerűbb molekulákból való keletkezését értjük.

A fa átlagosan 50% szénből, 43% oxigénből és 7% hidrogénből áll. A dioxin keletkezéssel való összefüggésben, a számosan előforduló makro- és mikroanyagok közül a klórt kell kiemelni, amely átlagosan (a fára vonatkoztatva) 50 ppm (azaz: mg/kg fa) mennyiségben fordul elő. Nyilvánvaló, hogy a dioxinképződés előfeltételei a fában jól megvannak. A jó előfeltételek még jobban beláthatók, ha felidézünk, hogy a fa 1/5 – 1/3 része lignin, egy fenilpropánokból épült makromolekula, amelyben az oxigénnel substituált bezolgyűrűk a hőbomlás folyamán a de novo szintézisre in situ rendelkezésre állnak.

Az úgynevezett Ullmann-Kopplung folyamán két klórozott fenolból réz, mint katalizátor jelenlétében 2 HCl molekula lehasadása után egy dioxin keletkezik. A réz a természetes fában 0,1 - 1 ppm mennyiségben van jelen. Védőanyaggal kezelt fában természetesen sokkal több réz és klór lehet.



Az elégtelen égés során grafithoz hasonló szerkezetű szén keletkezik, ami a szénforrás a reakcióban, és egyúttal a heterogén fázisú reakciók katalizátora is. A reakcióhoz szükséges szén lehet az égésteri hamulerakódás (ash), a kéményben, hőcserélőben vagy a rosszul beállított szűrőkben lévő korom és kátrány (soot), és a szálló pernye vagy korom (fly ash) is. A de novo szintézis hőmérséklet tartománya 200 °C - 450 °C közé esik, és a reakció sebesség 325 °C-nál mutat maximumot. Gyakran nem az égésterben, a magas hőmérsékletén keletkeznek a dioxinok, hanem a keletkezésükhöz optimális hőmérsékletű hőcserélőben, vagy a szűrőben. A rosszul elhelyezett kerámia szűrő akár 30-szorosára is emelheti a dioxin kibocsátást. A szintézis megakadályozására lehetőség van a fenti hőmérséklet tartományban való tartózkodási idő csökkentésével.

A klór főként HCl alakjában az anyagban lévő só elbomlása során keletkezik. A dioxin képződés a kiinduló anyag 1500 mg/kg Cl tartalma fölött válik jelentőssé. Általában elmondható, hogy a dioxinok keletkezésének mértéke elsősorban az égetés körülményeitől függ és csak másodsorban az égetéshez felhasznált anyagoktól.

Az égetőberendezéseknél új tervezési elveket kell alkalmazni. Csökkenteni kell a koromlerakódást, rövidíteni kell a tartózkodási időt a kritikus hőmérsékleti zónában és megfelelő füstszűrőket kell alkalmazni. A hazai erőművek kibocsátása – az erőművi biomassza tüzelést is beszámítva – kb. 3 g/év (Nemzeti POP Intézkedési Terv 2007). Mivel egyre jelentősebb a biomassza tüzelés, ez az arány a jövőben emelkedni fog. A háztartási fatüzelésnél 0,35 – 2,4 µg TEQ/tonna fa értékű a dioxin emisszió. Németországi adatok szerint a fatüzelésű kazánok (15 g/TEQ/év) dioxinszennyezése nagyobb mint a szén és olajtüzelésűeké (5 g/TEQ/év) országosan (Gulletta és Touati 2003, Pfeipher és társai 2000). A kisebb kazánokat vizsgálva 0,0020 mg I-TEQ/m³ adatot kaptak olaj és gáztüzelésre, míg fa esetén 0,014 – 0,076 mg I-TEQ/m³ értéket (Pfeipher és társai 2000). Megállapították azt is, hogy a lágyszárú növények (pl. fű, szalma) égetésénél több dioxin képződik mint a fánál, mivel az előbbieknél magasabb a só és hamutartalma.

A kezeletlen biomassza égetésénél a dioxin képződésének okai a következők (Gulletta és Touati 2003):

- A növények lignintartalma perkurzorként szolgál,
- A de novo szintézist segíti az elégtelen égéskor keletkező korom,

- A növények só tartalma (0,001-0,01% klór) klórforrást jelent,
- A fa nedvességtartalma csökkenti az égetés hatásfokát, és hűtőhatásával csökkenti a folyamat hőmérsékletét,
- A lúgos kémhatású hamu katalizátorként szolgál,
- A növények nyomnyi fémtartalma is katalizátorként szerepel a de novo szintézisben,
- A nem megfelelő szűrőberendezés szénlerakódási helyként és katalizátorként szolgál (Dayton és Bursey 2001)

A fenti problémák kiküszöbölésére a következőket javasolja a szakirodalom (Dayton és Bursey 2001, Lavric és Kannov 2004, Oehme és Müller 1985):

- A fát szárítani kell elégetése előtt, mert a kezdeti 60% nedvességtartalma már a következő évre 20-25%-ra csökken.
- Meg kell akadályozni a korom lerakódását azokon a helyeken, ahol a hőmérséklet megfelelő a de novo szintézishez.
- Megfelelő áramlásprofilok létrehozása a turbulens áramlás kedvéért,
- A tartózkodási idők csökkentése a de novo szintézisnek megfelelő hőmérséklet tartományban,
- A kezelt és kezeletlen fák szétválasztása, és külön-külön optimalizált körülmények közötti égetésük.

A magas oxigén/szén arány csökkenti a dioxinok keletkezését, azonban nem ideális energetikai szempontból. A dioxin emisszió radikálisan csökkenthető a tüzelőanyag és az oxigén betáplálásának optimalizálásával.

Tüzelőberendezés és tüzeléstechnológia hatása a dioxin képződésre

A tüztér alakjának olyannak kell lenni, hogy a tüztér minden pontjában biztosítható legyen a de novo szintézis felső hőfoka – ahol megszűnik a dioxinok képződése – azaz 800 °C. Olyan légfelesleggel kell tüzelni, hogy a tüzelés során a maximális tüztérhőmérséklet alakuljon ki (800-1000 °C). Biztosítani kell, hogy a tüzelőanyag a maximális ideig tartózkodjon a tüztérben. Így biztosítható a jobb szénkiégés és ezzel együtt a lehető legkisebb mennyiségű hamu, pernye, és korom keletkezése (Marklund 2005).

Az ipari körülmények között – Magyarországon is – elterjedt tüzelőberendezések közül a fluidágyas tüzelőberendezés felel meg a legjobban az ismertett követelményeknek. A tüzelés során a füstgáz a tüztérből a tüztér hőmérsékletével lép ki. A kémény kilépési pontján a füstgáz hőmérséklete 100 °C-nál nagyobb kell hogy legyen, mert különben a tüzelőanyagból és

az égéslevegőből származó vízgőz kondenzálódik a kéményben. A füstgáz hőtartalmát hőcserélővel lehet hasznosítani. A hőcserélő után a füstgáz hőmérséklete 200 °C alá csökken, és a füstgáz további áramlása során a rendszerben biztosan nem keletkeznek dioxinok.

Kutatások, és ipari és laboratóriumi mérések szerint a de novo szintézis a hőcserélőkön aktivizálódik [15, 16]. A szintézis megakadályozása érdekében a hőcserélők elé – illetve a füstjárat azon része elé ahol a de novo szintézisre alkalmas hőmérséklet (200-600 °C) kialakul – egy ún. előszűrőt kell beépíteni. Az előszűrő leválasztja a füstgáz szálló pernye és durvább méretű (>100 µm) korom tartalmát. A leválasztónak olyannak kell lenni, hogy a T>600 °C hőmérsékletű füstgáz tudja fogadni. Erre a célra alkalmas a ciklon, a kerámiabetétes szűrő és az elektrofilter. A hőcserélő utáni szakaszra – a kilépés elé – egy finom szűrőt (pl. szövet szűrőt) lehet telepíteni. Bár ezzel a megoldással sem szűnnek meg teljesen a de novo szintézissel létrejövő dioxinok a füstgáz oldalon, de biztos, hogy lényegesen csökken a mennyiségük. Elképzeléseink szerint a dioxinok képződése tovább csökkenthető, ha a de novo szintézishez tartozó zónába – valamilyen formában – ként (S) juttatunk (Environment Australia 1999).

Összefoglalás

A rendkívül mérgező dioxin vegyület család tagjai az anyagok nem teljes elégetésekor keletkeznek. Képződésük elsősorban a de novo szintézissel keletkezik. Jól megtervezett kazánokkal és gondosan beállított égetési paraméterekkel a dioxinok kibocsátása nagyságrendekkel csökkenthető. A probléma jelentősége a jövőben növekedni fog, mivel a biomassza égetése folyamán nagyobb a dioxin kibocsátás, mint a fosszilis tüzelőanyagok égetésénél.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk az OTKA (NI 68863 és K72861) anyagi támogatásáért és Horváth Kornél-nak a kézirat elkészítésében nyújtott segítségéért.

Irodalom

Arnold Schecter (1995) Levels of Dioxin in U.S. Food Supply from May 2001 study, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 63:1-18
Dayton DP, Bursey JT (2001) Source Sampling Fine Particulate Matter: Wood-Fired Industrial Boiler, EPA-600/R-01-106, December 2001
Dean W. Boening (1998) Toxicity of

2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- p-dioxin to Several Ecological Receptor Groups - a Short Review- Ecotoxicological and environmental safety. 39:155-163

- Dobolyi E (1999) A dioxinok előfordulása, emissziójának csökkentése és méréstechnikája. Környezetvédelmi füzetek, OMIKK
- Environment Australia (1999), Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra
- Environment Australia, Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth 1999
- Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants December 2004,
- Gulletta B, Touati A (2003) *Atmospheric Environment* 37:4893-4899
- Huang H, Buekens A (1996) *The Science of the Total Environment* 193(121)
- Lavric ED, Kannov AA, De Ruyck J (2004) *Biomass and Bioenergy* 26:115-145
- Marklund S (2005) Principles of PCDD/PCDF Formation in Combustion Processes, University of Umeå
- McGregor DB, Partensky C, Wilbourn J, and Rice JM (1998) *Environmental Health Perspectives*. 106 Supplement 2, 755
- Nemzeti POP Intézkedési Terv, A környezetben tartósan megmaradó szerves szennyezőanyagok (POP) csökkentését célzó intézkedések, Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, Budapest, 2007 március
- Oehme M, Müller MD (1985) *Chemosphere* 30:1527-1539
- Pfeiffer F, Struschka M, Baumbach G, Hagenmaier H, Hein KRG (2000) *Chemosphere* 40:225-232
- Sidhu SS, Maqsd L, Dellinger B (1995) *Combustion and Flame* 100:11-20
- Steenland K, Bertazzi P, Baccarelli A, Kogevinas M (2004) *Environmental Health Perspectives* 112
- Stieglitz L, Vogg H (1987) *Chemosphere* 16:1917-1922



Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, Tarhanen J, Ruuskanen J (1998) Chemosphere 36:1493-1511
Yasuhara A, Katami T, Shibamoto T (2003) Environ. Sci. Technol. 37:1563-1567
1883/2006/EK Bizottsági rendelet II. melléklet függeléke (HL L 364/32, 2006. 12. 20.)
<http://downloads.heartland.org/15202.pdf.htm>.

<http://www.dioksyny.pl/files/Draft-BAT-BEP-Dec-2004.pdf>
<http://www.pops.int/> Stockholmi egyezmény

A minőség fokozódó szerepe a vállalatok piaci érvényesülésében

3. rész: ISO rendszer bevezetésének tapasztalatai nyílászárókat gyártó cégnél

HORVÁTHNÉ HOSZPODÁR Katalin¹

¹ NymE FMK, Informatikai és Gazdasági Intézet

Kivonat

A három részből álló cikksorozat első része a minőségügy fontosságára, a minőség fokozódó szerepére hívta fel a figyelmet. A cikksorozat második része a minőségügy szabványosításának jelentőségét az ISO 9000-es szabványcsalád céljain és törekvésein keresztül hangsúlyozta.

A nyílászárókat gyártó üzem ISO 9001:2000-es rendszer bevezetési tapasztalatait a cikksorozat harmadik része foglalja össze, rávilágítva arra, hogy a kisvállalkozások kategóriájába tartozó cégek esetében sem számít megfizethetetlennek egy minőségügyi rendszer kiépítése. Az ISO minőségügyi rendszer követelményeinek pontos ismeretében egy cég – méretétől függetlenül – tevékenységeihez és sajátosságaihoz jól illeszkedő minőségügyi rendszert tud kialakítani, mivel a szabvány a szabályozandó területeket, feladatokat ugyan pontosan megadja, de a „hogyan” meghatározásában szabad kezet enged. A 3. részben feldolgozott esettanulmány ennek egy gyakorlati megvalósulását mutatja be, építve a cikksorozat megelőző részeinek elméleti ismeretanyagára. A vizsgált ISO minőségügyi rendszer gyenge pontjainak feltárása lehetővé tette, hogy javaslatokat lehessen megfogalmazni a magasabb minőségi szint felé történő elmozdulás irányába, amelyek egyértelműen a működési rendszer fejlődését, fejlesztését szolgálják. A minőségügyi rendszerkiépítés bemutatásával az volt az alapvető cél, hogy a példa alapján felhívja a figyelmet a minőségügyi rendszerkiépítés gyakorlati fontosságára, kritériumok szerinti tanúsításának jelentőségére.

Kulcsszavak: működési rendszer, kritériumrendszer, minőségpolitika, elkötelezettség, dokumentációs rendszer, tanúsítás, felülvizsgálati audit, fejlesztési intézkedések.