

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra vodního hospodářství a environmentálního
modelování



Bakalářská práce

**Atmosférická chemie formaldehydu
a oxidů dusíku**

Chemical reactions of formaldehyde and No_x in atmosphere

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Vypracovala: Jana Šlapalová

2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D., a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala.

V Praze, dne 16. dubna 2014

Jana Šlapalová

.....
Podpis autora

Poděkování

Dovoluji si poděkovat všem, kteří mi pomáhali s bakalářskou prací. Poděkování patří především mému vedoucímu práce doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D. při realizaci této práce.

Abstrakt

V první kapitole tato práce stručně charakterizuje atmosféru, množství nejdůležitějších plynů a obsahuje stručný popis atmosférických vrstev. Podrobněji se tato kapitola zabývá různými druhy výpočtů doby setrvačnosti látek v atmosféře. V dalších kapitolách práce obsahuje charakteristiku oxidů dusíku, do kterých patří N_2O , NO , NO_2 a N_2O_5 . Dále je řešena problematika obsaženého množství NO_x a unikající množství NO_y v troposféře, cykly NO_x ve stratosféře a dopady vyšší koncentrace NO_x na životní prostředí. Poslední kapitoly charakterizují plyn formaldehyd, jeho zdroje znečištění a dopady na lidské zdraví. Jsou zde uvedeny hodnoty množství formaldehydu ve venkovním a vnitřním prostředí a hodnoty, které srovnávají městské a venkovské prostředí v oblasti Severní Ameriky. Nakonec je popsána výroba formaldehydu dvěma způsoby a jeho hodnoty unikající z těchto výrob.

Klíčová slova: atmosféra, ovzduší, oxidy dusíku, NO_x , formaldehyd, látky, plyny

Abstract

In the first chapter this thesis briefly characterises the atmosphere, amount of the most important gases and contains short description of atmospheric layers. This chapter specifies different types of calculations of atmospheric substances momentum time. In following chapters this work contains the characteristics of nitrogen oxides inclusive of N_2O , NO , NO_2 a N_2O_5 . The issue of NO_x amount contained and NO_y amount escaping in the troposphere is being solved below, such as cycles of NO_x in the stratosphere and environmental impacts of higher concentration of NO_x . The last chapters characterise formaldehyde gas, sources of pollution and human health impacts. Concentration values of formaldehyde indoor and outdoor are listed in as well as values of concentration which compare country and urban environment of North America. Lastly the production of formaldehyde by two different ways is described and also its amount escaping during those processes.

Keywords: atmosphere, air, nitrogen oxides, NO_x , formaldehyde, substance, gas

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Cíle práce	8
3. Atmosféra.....	9
3.1 Charakteristika atmosféry a její vrstvy.....	9
3.2 Negativní dopady v atmosféře.....	10
3.3 Doba setrvačnosti v atmosféře.....	11
3.4 NO _x	15
3.4.1 Charakteristika NO _x	15
3.4.2 Zdroje znečištění ovzduší NO _x	16
3.4.3 Hodnoty NO _x v atmosféře a jejich dopady na životní prostředí.....	17
3.4.4 Chemické reakce NO _x v atmosféře.....	22
3.5 Formaldehyd (HCHO).....	24
3.5.1 Charakteristika formaldehydu.....	24
3.5.2 Zdroje znečištění formaldehydem.....	26
3.5.3 Znečištění vnitřního prostředí formaldehydem.....	27
3.5.4 Dopady formaldehydu na zdraví člověka a zvířat.....	28
3.5.5 Hodnoty formaldehydu v atmosféře.....	28
3.5.6 Chemické reakce formaldehydu v atmosféře.....	31
3.5.7 Výroba formaldehydu	31
3.5.8 Emisní faktory formaldehydu	34
4. Diskuze.....	38
5. Závěr	39
6. Seznamy	40
7. Preference.....	42
8. Seznam příloh.....	46

Seznam zkratk:

- ppm - parts per milion
- ppb - parts per billion
- Haps - znečišťující látky v ovzduší
- EPA - Environmental Protection Agency (United States)
- Model OZIPR – simuluje složité chemické a fyzikální procesy
- Ag – chemická značka stříbra
- ⁸⁵Kr – radioaktivní izotop kryptonu
- WHO – World Health Organization
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change

1. Úvod

Téma „Atmosférická chemie formaldehydu a oxidů dusíku“ je podstatnou součástí řešení znečištění ovzduší, jeho ochranu a další problematiku spojenou s tímto tématem.

V atmosféře probíhá široká škála procesů, jak pozitivních tak i negativních, které pak určitým způsobem ovlivňují životní prostředí. Některé mají negativní účinky na lidské zdraví, mnohé z nich končí i lidskou smrtí (např. rakovina plic). Samy přírodní procesy, bez lidského přičinění, způsobují negativní dopady na životní prostředí. K tomu přistupují antropogenní vlivy, které způsobují mnohem více záporných důsledků, které byly dokonce předvídány, dříve než nastaly (např. smog z automobilových výfuků). Jeden z mnoha globálních problémů jsou sloučeniny dusíku vytvářející v atmosféře skleníkové efekty, které přispívají k tvorbě ozónových děr a tím dochází ke globálnímu oteplování. Dalším škodlivým plynem v atmosféře je formaldehyd - způsobuje, prostřednictvím inhalace, karcinogenní (rakovinové) účinky. Oba tyto plyny, díky lidské činnosti (automobilová doprava, jejich vlastní průmyslová výroba atd.), jsou ve velikém množství přimíchávány do ovzduší, ke stávajícím plynům.

I přes zaváděné ochranné složky (např. automobilové katalyzátory), koncentrace těchto plynů stále stoupá a zvětšující negativní účinky na životní prostředí. Tento celosvětový problém je nutno řešit, dokud nebudou koncentrace škodlivých plynů pod kontrolou.

2. Cíle práce

Tato práce si klade za cíl popsat mechanismy působení dvou hlavních znečišťujících složek, které devastují ovzduší. První velkou skupinou znečišťujících složek jsou oxidy dusíku a dalším závažným problémem v ovzduší je přítomnost formaldehydu.

3. Atmosféra

3.1 Charakteristika atmosféry a její vrstvy

Zemská atmosféra je rozdělena na horní a spodní region. Spodní region sahá do výšky 50 km a studie nižších vrstev atmosféry se nazývají meteorologie. Celá atmosféra je charakteristická změnami teplot, tlaku a výšky jejích vrstev. Tyto faktory jsou základem pro rozlišení atmosférických vrstev, kterými jsou:

Troposféra – je nejnižší vrstva atmosféry, sahá od zemského povrchu až k tropopauze (10 – 15 km výšky). Rozměry tropopauzy závisí na zeměpisných šířkách a ročním období. Je charakteristická tím, že při rostoucích nadmořských výškách se snižuje teplota a vzduch se zde promíchává rychleji. Tropopauza nad rovníkem sahá v průměru do 18 km výšky a nad pólem do 8 km. Probíhají zde neustálé turbulence a mísení vzduchu.

Stratosféra – sahá od tropopauzy až do stratopauzy (45 - 55 km výšky). Charakteristická je tím, že teplota roste s nadmořskou výškou a vertikální promíchávání vzduchu je pomalé.

Mezosféra – její rozsah je od stratopauzy až do mezopauzy (80 – 90 km výšky). V mezosféře teplota klesá s nadmořskou výškou a je to nejchladnější místo v atmosféře, a promíchávání vzduchu je zde rychlé.

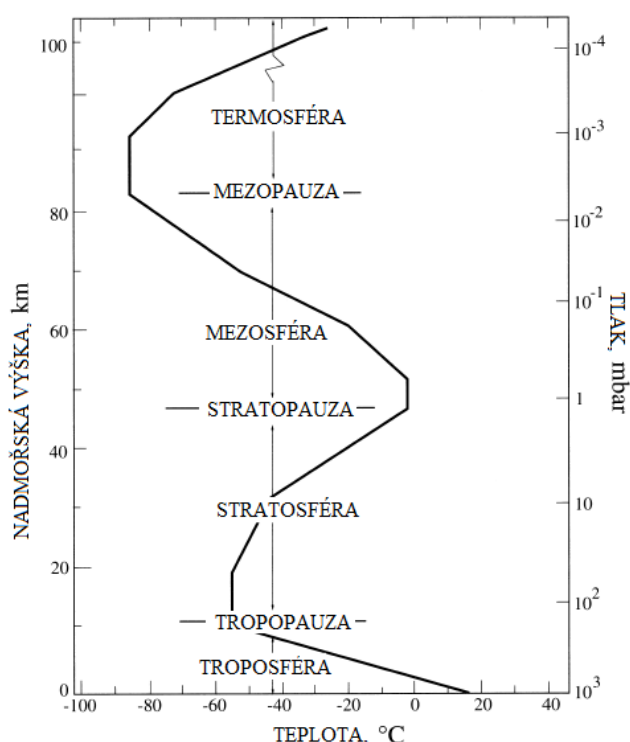
Termosféra – oblast nad mezopauzou. Probíhá zde absorpce vlnových délek, tudíž je termosféra charakteristická vysokými teplotami a probíhá tu rychlé promíchávání vzduchu.

Ionosféra – oblast mezi horní mezosférou a dolní termosférou a zde jsou ionty produkovány ionizací.

Exosféra – nejvzdálenější místo atmosféry (4500 km výšky), kde molekuly plynů s dostatečnou energií mohou uniknout ze zemské přitažlivosti. (Seinfeld J. H. et Spyros N., 2006)

Atmosférické vrstvy

Obrázek 1 Atmosférické vrstvy



(Seinfeld J. H. et Spyros N., 2006: Atmospheric Chemistry and Physics: From air Pollution to Climate Change, online:

http://books.google.cz/books?id=J3s30hwn_K0C&printsec=frontcover&dq=atmospheric+chemistry+and+physics+from+air+pollution+to+climate+change&hl=cs&sa=X&ei=d_1HU9WLFqSB4gTxn4D4BA&ved=0CDAQ6AEwAA#v=onepage&q=atmospheric%20chemistry%20and%20physics%20from%20air%20pollution%20to%20climate%20change&f=false)

3.2 Negativní dopady v atmosféře

Zemská atmosféra je složena především z plynů N₂ (78%), O₂ (21%), Ar (1%) a CO₂. Další hojnou složkou je vodní pára, která se vyskytuje v nižších vrstvách atmosféry. Zbývající plyny jsou stopové a představují méně než 1 % atmosféry a hrají hlavní roli v radiační bilanci země. Jsou důležité pro chemické složení zemské

atmosféry a je jich velké množství druhů. Tyto druhy lze vysledovat v mnoha geologických, biologických, chemických a antropogenních procesech. Složení atmosféry se mění v celosvětovém měřítku. Současná měření se porovnávala s analýzami dřívějšího vzduchu, který byl uchován v bublinách ledových jader a výsledky ukázaly dramatické, globální zvýšení koncentrace plynů, např. oxidu uhličitého (CO_2), metanu (CH_4), oxidu dusného (N_2O), a různých sloučenin, které obsahují halogeny. Tyto „skleníkové plyny“ působí v atmosféře jako tepelné izolátory, které z povrchu země absorbují infračervené záření a část tohoto záření vyzařují zpět k zemskému povrchu. Jsou to např. CO_2 , O_3 , CH_4 , N_2O a halogenové sloučeniny. Dokázali úplné vymizení ozonu ve stratosféře. Tento jev se nazývá ozonová díra „Antarktida“ a byl předvídan už v roce 1970, kdy bylo dokázáno, že emise chlorfluoruhlovdíků z aerosolových sprejů a chladniček mohou způsobit vyčerpání ozonu ve stratosféře. Také už v roce 1950 bylo dokázáno, že emise z motorových vozidel povedou ke vzniku městského smogu. Ozón ve stratosféře chrání živé organismy před škodlivým ultrafialovým slunečním zářením, ale v nižších vrstvách atmosféry může poškodit živé organismy a tedy i lidské zdraví. Množství znečišťujících částic v severní polokouli stoupá od dob průmyslové revoluce. Tyto „aerosoly“ mají vliv na klima a na koncentraci ozonu ve stratosféře.

Chemické procesy stopových látek jsou vzájemně propojeny. Příkladem tohoto propojení je metan, který převládá jako organická molekula v troposféře a je významný skleníkový plyn. Zdrojem metanu jsou rýžová pole a výkaly dobytka - jeho množství se stále zvyšuje. Metan je odstraňován z atmosféry reakcemi s hydroxylovými radikály (OH). Tyto reakce závisí na koncentraci OH v atmosféře a množství OH v atmosféře zase určuje oxid uhelnatý CO, který je produktem oxidace CH_4 , při spalování fosilních paliv a spalování biomasy. Koncentrace hydroxylů ještě závisí na množství ozonu a oxidů dusíku. Změna CH_4 má také vliv na množství ozonu v troposféře, z toho vyplývá, že sám metan ovlivňuje množství OH, který ho odstraňuje. (*Seinfeld J. H. et Spyros N., 1976*)

3.3 Doba setrvačnosti v atmosféře

Jednotlivé látky emitované do ovzduší, mohou být odstraněny různými způsoby a mohou být zadrženy ve vzduchu odlišně dlouhou dobu. Jedním způsobem

může být styk látek ve vzduchu s kapkami vody nebo styk se zemským povrchem. Dále se mohou molekuly látek odstranit z ovzduší vnesením do vyšších vrstev atmosféry, kde se dříve nebo později samy zničí – jen zřídka a jen některých látek. Doba zadržení udává, jak dlouho látka zůstane v atmosféře před tím, než je odstraněn.

Atmosférické procesy, které odstraní tyto látky ze vzduchu, mají dvě kategorie: suché depozice a mokré depozice. Suchá depozice probíhá přímým přenosem plynných složek a částic na zemský povrch bez pomoci srážek. Mokrá depozice zahrnuje všechny procesy, které dostanou vzdušné částice na zemský povrch pomocí srážek (např. déšť, sníh nebo mlha). Druhý mokrých depozic:

- rozpuštěním atmosférických plynů v kapkách vody, (např. kapky z mraků, déšť, mlha).
- odstraněním atmosférických částic, kdy jsou použity jako jádra pro kondenzaci atmosférické vody, za vzniku mraku nebo mlhy a dále se začlení do kapek vody.
- odstraněním atmosférických částic, kdy se částice srazí s kapkami.

Atmosférické splývají s různými látkami. Množství vzdušných částic se zjistí přímo z emisí těchto částic nebo z emisí některých plynů, které buď kondenzují přímo jako částice nebo podstoupí chemickou přeměnu na druhý plyn, který kondenzuje jako částice. Vzdušné částice se mění podle různých mechanismů v závislosti na velikostech, počtu a chemickém složení částic, a poté jsou odstraněny přírodními procesy. Některé chemické procesy ovlivňují dobu setrvačnosti - stáří částic. V nižší části atmosféry je stáří částic maximálně několik týdnů. Nad zemským povrchem pro odstranění částic převažuje suchá depozice, a ve výšce cca nad 100 m převažuje depozice mokrá. (*Seinfeld J. H. et Spyros N., 2006*)

Základní principy chování chemických látek v atmosféře jsou zachování objemu hmoty a v každém objemu musí být následující rovnováha látek:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Množství látek} & & \text{Množství látek} & & \text{Rychlost proudění} & & \text{Množství uložených} \\ \text{tekoucí do objemu} & - & \text{tekoucí z objemu} & + & \text{(emisi) látek} & - & \text{látek v objemu} \\ \text{vzduchu} & & \text{vzduchu} & & & & \text{vzduchu} \\ & & & & & & \text{odstraněných druhů} & = \end{array}$$

Tato rovnováha látek v objemu vzduchu se musí zachovat během celého procesu, který probíhá v atmosféře. Zachování hmoty lze vyjádřit také matematicky:

$$\frac{dQ}{dt} = (F_{in} - F_{out}) + (P - R) \quad . \text{ (vzorec č. 1)}$$

Q značí celkový hmotnostní objem látek v ovzduší, F_{in} je průtok látek dovnitř vzduchu a F_{out} průtok ze vzduchu, P označuje rychlost látek ze zdrojů a R určuje množství látek odstraněných ze vzduchu.

Pokud se množství látek v hmotnostním objemu Q nemění s časem, pak Q je konstantní $dQ/dt=0$. Aby Q bylo neměnné, musí být přesné množství látek v objemu. A to znamená, že:

$$F_{in} + P = F_{out} + R \quad . \text{ (vzorec č. 2)}$$

V tomto případě je ustálený stav, který vydrží. A je-li objem celé atmosféry stálý, pak bude platit $F_{in}=0$ a $F_{out}=0$, a pro látky v ustáleném stavu také platí, že rychlost látek emitovaných ze zdroje se rovná rychlosti odstranění látek ze vzduchu ($P = R$). Takže průměrná doba zadržení látek ve vzduchu τ , pokud jde o množství zavedené již dříve, vyjádříme vztahem:

$$\tau = \frac{Q}{R + F_{out}} \quad . \text{ (vzorec č. 3)}$$

Když se pomyslně vezme celková atmosféra jako nádrž (charakteristické rysy nádrže), pak za ustáleného stavu skupenství platí:

$$\tau = \frac{Q}{R} = \frac{Q}{P} \quad . \text{ (vzorec č. 4)}$$

Jednotlivé oblasti atmosféry jsou např.: objemy vzduchu nad městem, objemy vzduchu v severní polokouli nebo objemy vzduchu celé stratosféry. V těchto oblastech lze také vypočítat dobu promíchání vzduchu, která je potřebná k vypočítání času pro dostatečné promíchání chemikálií v určitých objemech vzduchu. Dobu pro promíchání vzduchu značíme τ_m . V nádrži se špatně promíchávají určité druhy, které mají příznačnou dobu promíchání τ . Doba není malá ve srovnání s dobou

pobytu částic ve vzduchu. Z toho vyplývá, že konkrétní nádrže mohou dobře mísit některé směsi a jiné zase promíchávat hůře. Navíc směšovací časy v atmosféře jsou různé a různého směru. Například doba promíchávání vzduchu v troposféře ve vertikálním směru, která probíhá rovnoměrně a od základů až po tropopauzu, trvá týden. Zatímco doba pro promíchávání vzduchu v troposféře v horizontálním směru trvá jeden rok.

Ve stratosféře je dobře promíchaný vzduch jen ve svislém směru pro atmosférické druhy látek jen s životností podstatně vyšší než 50 let. Jednou z mála látek, které má takhle dlouhou životnost je plyn HE (helium). To má svůj zdroj na zemském povrchu a uniká přes horní atmosféru až do vesmíru. Ve stratosféře se špatně promíchává vzduch ve svislém směru u většiny stopových složek s nižší životností

Rychlost, při které jsou chemické látky odstraněny z atmosféry, je přímo úměrná jejich koncentraci. To znamená, že čím více je látek v atmosféře, tím rychleji jsou odstraněny. Tato definice je charakteristická pro suchou depozici. U jiných látek je doba jejich setrvačnosti závislá na míře jejich koncentrace s úměrnou konstantou λ . Například u ^{85}Kr probíhá proces odstraňování, při kterém je významný radioaktivní rozpad. Pro ^{85}Kr tedy platí:

$$\tau = \frac{Q}{\lambda Q} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{.(vzorec č. 5)}$$

Pro odhadnutí životnosti ^{85}Kr není třeba znát množství hmotnostního objemu Q , ale pouze konstantu radioaktivního rozpadu. A v případě, kdy proces odstraňování je jako první v pořadí, tak i za podmínek špatného smíchání látek ve vzduchu a špatného odhadu životnosti, lze přesně odhadnout jeho konstantu rychlosti odstraňování.

Nyní se může počítat s hmotnostním objemem částic v atmosféře, který je odstraněn pomocí dvou nezávislých procesů. První rychlostí k_1Q a druhou rychlostí k_2Q , jsou odstraňovány částice v pořadí koeficientů. Jeho celková životnost lze vyjádřit vztahem:

$$\tau = \frac{Q}{(k_1 + k_2)Q} = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad (\text{vzorec č. 6})$$

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 \quad . \quad (\text{vzorec č. 7})$$

První proces může být suchá depozice a druhý proces čištění radioaktivním rozpadem. Skutečně lze spojit časové konstanty se dvěma jednotlivými procesy odstraňování:

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1} \quad (\text{vzorec č. 8a})$$

$$\tau_2 = \frac{1}{k_2} \quad (\text{vzorec č. 8b})$$

kde τ_1 může být proti prvnímu procesu (suchá depozice) a τ_2 proti druhému procesu (čištění). Za vzorců 7 a 8 lze vyjádřit celkovou životnost τ ze dvou individuálních dob odstraňování.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (\text{vzorec č. 9})$$

Vzorec č. 9 ukazuje součet dvou jednotlivých dob odstraňování, čímž dostaneme celkovou životnost. (*Seinfeld J. H. et Spyros N., 2006*)

3.4 NO_x

3.4.1 Charakteristika NO_x

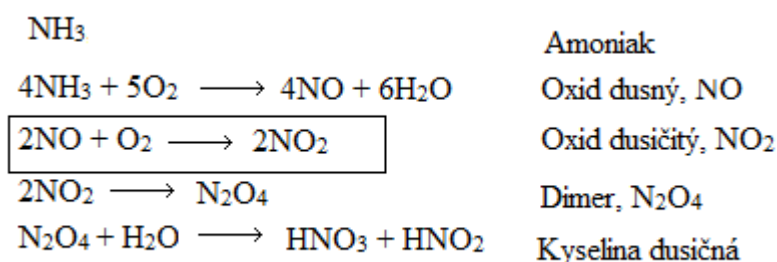
Oxidy dusíku jsou významné polutanty v atmosféře a také patří do skupiny tzv. „Greenhouse“ skleníkové plyny. Do této skupiny oxidů patří oxid dusný (N₂O), oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO₂) a oxid dusičný (N₂O₅) a dohromady jsou označovány NO_x (NO_y nebo nitrosní plyny). Oxidy dusíku se podílejí spolu s těkavými organickými látkami (VOC) a ultrafialovým zářením na vzniku přízemního ozónu, z kterého vzniká smog. Hlavní příčinou smogu jsou emise

z dopravy a velkým zdrojem oxidů dusíku jsou ze spalovací procesy. Oxidy dusíku znečišťují ovzduší. Značištění dříve bylo hodnoceno součtem NO_x. Pro tento součet byl stanoven emisní limit a i dodnes NO_x udává nejen emise oxidů dusíku, ale také emise z dopravy, energetiky a z průmyslu. Tento součet je tvořen dvěma hlavními složkami NO a NO₂. NO_x je emisní limit pro ochranu ekosystémů. Oxidy dusíku se podílejí na vzniku globálního oteplování, snižují poločas metanu a freonů a také způsobují vznik kyselých dešťů. (EPA, 2013)

3.4.2 Zdroje znečištění ovzduší NO_x

Emise oxidů dusíku způsobují velmi vážné problémy. Jsou spojeny se spalováním ušlechtilých paliv (plyn, nafta) a spalováním biomasy. V dnešní době emise oxidů dusíku spíše stále rostou. Primárními zdroji, které vytvářejí 55% antropogenních NO_x, jsou motorová vozidla i přesto, že jsou používány katalyzátory. Při spalování těchto paliv vzniká vysoká teplota hoření, a proto zde dochází k oxidaci vzdušného kyslíku (N₂) a vznikají tzv. vysokoteplotní NO_x. Dalšími antropogenními zdroji jsou veškeré chemické procesy, ve kterých jsou přítomny oxidy dusíku a může zde dojít k jejich úniku, např. výroba kyseliny dusičné (postup výroby kyseliny dusičné pomocí NO_x je znázorněný na obrázku č. 2):

Obrázek 2 Celý proces výroby kyseliny dusičné pomocí NO_x



(Brasseur G. P., Solomon S., 2005: *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, Springer, 644s.)

Pak jsou zde přírodní zdroje NO_x, kterými jsou při biologické procesy v půdě, kde oxid dusný (N₂O) a dusík (N₂) produkují mikroorganismy ve svých životních cyklech. Dalším přírodním zdrojem je oxidace vzdušného dusíku, během výbojů v atmosféře (blesků), při které vznikají oxidy dusíku. (Brasseur G. P., Solomon S., 2005)

3.4.3 Hodnoty NO_x v atmosféře a jejich dopady na životní prostředí

3.4.3.1 Dopad NO_x na životní prostředí a zdraví člověka

Dusík je biogenní prvek, který je nezbytný pro vývoj rostlin a je dodáván do půdy jako hnojivo mnohdy více, než je potřeba. Vyšší koncentrace oxidů dusíku (např. NO nebo NO₂) mohou poškozovat rostliny a také mohou přispívat ke snížené odolnosti proti negativním vlivům okolí (např. mráz, plíseň). Dusičnanové ionty, vzniklé v zeminách a vodách, mohou způsobit nežádoucí nárůst vodních rostlin (tzv. eutrofizace vod) a úhyn ryb.

Negativní dopady na zdraví člověka působí NO_x ve vyšších koncentracích, které se běžně ve vzduchu nevyskytují (smog v průmyslových aglomeracích). Vdechováním zvýšených koncentrací NO_x či dokonce čistého plynu, způsobuje vážné zdravotní problémy nebo dokonce i smrt. Oxidy dusíku se vážou na krevní barvivo a zhoršují přenos kyslíku z plic do tkání. Některé dokumentace naznačují a vznik nádorového onemocnění. (Seinfeld J. H. et Pandis S. N., 2006)

3.4.3.2 Globální hodnoty NO_x v troposféře

Globální odhadované emise NO_x jsou uvedené v tabulce č. 1. Samostatně v tabulce jsou uvedené emise z letadel, protože se uvolňují převážně ve výšce 8 až 12 km ve volné troposféře. Tyto emise jsou sice malými frakcemi z celkového spalovacího zdroje, ale v této nadmořské výšce na severu polokoule NO_x způsobují velké frakce. (Seinfeld J. H., Pandis S. N., 2006)

Odhad globálních troposférických emisí NO_x v Tg (N)/yr⁻¹ pro rok 2000

Tabulka 1 Odhad globálních troposférických emisí NO_x

Zdroj	Emise, Tg (N)/yr⁻¹
Spalování fosilních paliv	33
Letadla	0,7
Spalování biomasy	7,1
Půda	5,6
Oxidace NH₃	
Světelné zdroje	5
Stratosféra	<0,5
Celkem	51,9

(IPCC, 2001: Intergovernmental Panel on Climate Change, online:

<http://www.ipcc.ch/>)

3.4.3.2.1 Oxid dusičitý (NO₂)

Oxid dusičitý (NO₂) patří do skupiny vysoce reaktivních plynů. Málo rozpustný ve vodě. Agentura EPA stanovila svoje první standardy pro NO_x v roce 1971. Stanovila NO₂ jak primární standard (ochrana zdraví), tak i sekundární normu (ochrana veřejného blaha) při 0,053 ppm (53 ppb) hodnotách průměru ročně. Po přezkoumání standardů Agentura rozhodla revidovat standardy každoročně. V roce 2010 založila EPA novou primární normu na 100 ppb v průměru jedné hodiny. V žádné zemi nebylo zaznamenáno nedodržování této normy.

NO₂ vzniká z emisí, které produkují automobily, nákladní automobily, autobusy, elektrárny a off – road zařízení. Kromě toho oxid dusičitý, kyslík a těkavé organické látky přispívají k tvorbě přízemního ozónu a dále k vzniku fotochemického smogu. Přízemní ozón způsobuje poškozování rostlin v přírodě i zemědělských plodin. Je také součástí kyselých dešťů, které poškozují vegetaci,

stavby a okyselují vodní plochy a toky, mají špatný vliv na dýchací systém lidí a živočichů. (EPA, 2013)

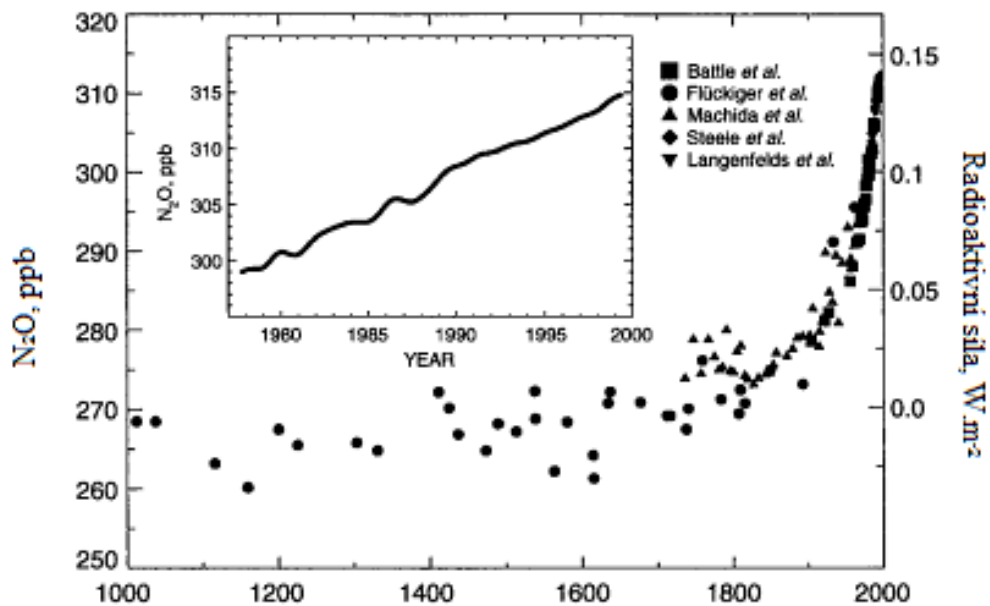
3.4.3.2.2 Oxid dusný (N₂O)

Oxid dusný je důležitý atmosférický plyn, který je především emitován z biologických zdrojů v půdě a vodě. Ve srovnání s CO₂ a H₂O, má N₂O mnohem nižší koncentraci a je to velmi vlivný „Greenhouse“ skleníkový plyn, díky jeho velké kapacitě absorpční energie na molekulu. Vliv NO₂ na globální oteplování je asi 300 krát větší než vliv CO₂. Tropické půdy jsou největším zdrojem N₂O v atmosféře. Dalšími zdroji N₂O v atmosféře jsou např. spalování biomasy, odplynění závlahové vody, zemědělské činnosti a průmyslové procesy. Také oceány jsou významným zdrojem N₂O. Celkový předindustriální zdroj N₂O byl přibližně 10 Tg (N)/yr⁻¹. Neustálý tok N₂O v atmosféře, který vyplývá z antropogenní činnosti, je odhadnut pomocí IPPC (2001), na 6,9 Tg (N)/yr⁻¹. (Seinfeld J. H., Pandis S. N., 1999)

N₂O je inertní v troposféře, ve stratosféře je fotodisociační (kolem 90%) a reaguje s excitovanými kyslíky atomů (kolem 10%). Oxidací s NO poskytuje hlavní vstup N₂O do stratosféry. Odhad životnosti N₂O je 120 let - díky různým koncentracím v troposféře. Např. ledová jádra ukazují před industriální směšovací poměr cca 276 ppb. Hladiny po průmyslové revoluci N₂O stouply přibližně o 15 % a dosáhly až 315 ppb v roce 2000. Tento nárůst N₂O je znázorněn na obrázku č. 2.

Atmosférický nárůst N₂O

Obrázek 3 Atmosférický nárůst N₂O



(Seinfeld J. H. et Pandis S. N. , 2006: *Atmospheric Trace Constituents*, In : Seinfeld J. H. et Spyros N.: *Atmosphere Chemistry and Physics: From air Pollution to Climate Change*, Canada: 21-74)

3.4.3.2.3 Oxid dusnatý (NO)

Na obrázku č. 2 je vyznačena reakce výroby NO₂ z oxidu dusnatého. Tento skleníkový plyn, který se akumuluje a společně s ostatními skleníkovými plyny vstřebává infračervené záření zemského povrchu, které by jinak dále pokračovalo do vesmírného prostoru. A tím způsobuje tvorbu skleníkového efektu, který přispívá ke globálnímu oteplování země. Oxid dusnatý je jedním z oxidů dusíku, který přispívá k tzv. eutrofizaci vod. (Seinfeld J. H. et Pandis S. N., 2006)

3.4.3.3 Hodnoty NO_x a NO_y

Reaktivní NO_x (NO_y – ustupující) definován jako součet dvou oxidů dusíku (NO_x=NO+NO₂). Hlavním produktem oxidace NO_y v atmosféře je kyselina dusičná (HNO₃), dále např. radikální dusičnan (NO₃) - (který je důležitou složkou troposférické chemie – nejvyšší koncentraci má v noci. Je přítomen v noci při promíchávání poměrů hodnot až do 300ppb v mezní vrstvě), oxid dusičný (N₂O₅), alkylové dusičnany (RONO₂), peroxyacetylový dusičnan (CH₃C(O)OONO₂), peroxyalkylocé dusičnany (ROONO₂). (Seinfeld J. H., Pandis S. N., 1999)

Díky měření NO_y se zjišťují hodnoty celkového obsahu unikajícího oxidovaného dusíku z atmosféry. Koncentrace jednotlivých druhů oxidů v NO_y, díky vzájemné přeměně, kolísá. Ve skutečnosti celkové hodnoty NO_y se blíží k zachování své kvantity, než jeho jednotlivé druhy oxidů dusíku v NO_y obsažené. (Roberts, 1995 in Seinfeld J.H., Pandis S. N., 2006)

Až v posledních dvou desetiletích, byla vyvinuta lepší, citlivější a přesnější měření NO_x v ne městských lokalitách (koncentrace NO_x pod 1ppb). Hodnoty měření v odlehlých lokalitách by měly být nižší, než hodnoty naměřené v méně vzdálených lokalitách od města. Obecně se hodnoty naměřené v neměstských lokalitách pohybují od několika desetin až po 1 ppb. Naměřené hodnoty NO_x. V nižší volné troposféře v odlehlých přímořských lokalitách, přinesly smíšené poměry mezi 0,02-0,04 ppb (20-40ppt). Ve vzdáleném tropickém lese, kde není přímo spalována biomasa, byly naměřeny hodnoty smíšených poměrů v rozmezí 0,02-0,08 ppb (20-80 ppt). Koncentrace NO_x ve vzdáleném tropickém lese je vyšší, z důvodu vzniku NO_x z biogenních emisí z půdy.

NO_x – množství oxidu dusíku v atmosféře

NO_y – množství oxidů dusíku, které ustupuje z atmosféry

V uvedené tabulce č. 2 je přehled měření NO_x ve čtyřech různých oblastech. Koncentrace NO_x se prudce snižuje, jakmile se měření pohybuje od města přes příměstské a venkovské lokality až do vzdálených míst přes oceán a od tropického lesa. Jelikož metoda měření NO_y je vyvinuta nedávno, jsou hodnoty NO_y v databázi omezenější než u NO_x. Průměrné smíšené hodnoty NO_y měřené na mnoha oblastech Spojených států jsou velice podobné. Jejich hodnoty se pohybují v rozmezí od 3

do 10 ppb. Jsou o něco nižší než hodnoty u NO_x naměřené v městských a příměstských oblastech, které jsou mezi 10 až 1000 ppb. Tyto skutečnosti o dominantní roli měření hodnot NO_x. (Seinfeld J. H., Pandis S. N., 2006)

Měření hodnot NO_x ve čtyřech oblastech světa

Tabulka 2 Měření hodnot NO_x v různých oblastech světa

Oblast	NO _x , ppb
Městské- příměstské	10-1000
Venkovské	0,2-10
Vzdálený tropický les	0,02-0,08
Vzdálená místa za oceánem	0,02-0,04

, (Seinfeld J. H. et Pandis S. N. , 2006: *Chemistry of the Troposphere*, In : Seinfeld J. H. et Spyros N.: *Atmosphere Chemistry and Physics: From air Pollution to Climate Change*, Canada: 204-283)

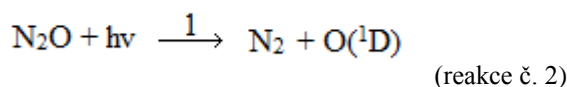
3.4.4 Chemické reakce NO_x v atmosféře

3.4.4.1 Cykly NO_x ve stratosféře

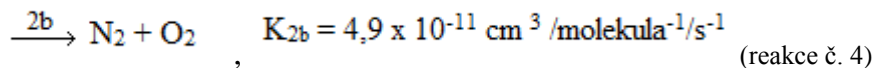
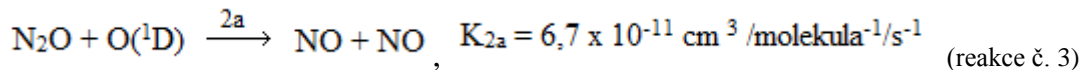
Ve stratosféře se dusík tvoří z N₂O. N₂O vzniká v půdě a oceánu mikrobiálními procesy a nepodléhá reakcím v troposféře.

3.4.4.2 Zdroj NO_x z N₂O ve stratosféře

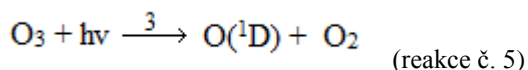
Hlavním přírodním zdrojem NO_x (NO + NO₂) ve stratosféře je N₂O. Asi 90% N₂O ve stratosféře je zničeno fotolýzou:



Další reakce s O(¹D):



Reakce 2a je hlavn\u00edm zdrojem NO_x ve stratosf\u00e9re. 58% tvorby NO_x ve stratosf\u00e9re prob\u00edh\u00e1 postupem 2a a zb\u00fdvaj\u00edc\u00edch 42% postupem 2b. P\u0159echod troposf\u00e9rick\u00fdch l\u00e1tek do stratosf\u00e9ry prob\u00edh\u00e1 hlavn\u011b u obratn\u00edku. Po p\u0159ekro\u010den\u00ed tropopauzy pomalu stoupaj\u00ed vzh\u0161uru. B\u011bh\u00e9m stoup\u00e1n\u00ed se N₂O \u0159ed\u00ed NO. \u010c\u00edm v\u00fd\u0161\u00ed množství molekul N₂O stoup\u00e1 do atmosf\u00e9ry, t\u00edm v\u00edce se tu vyskytují fotony s v\u00fd\u0161\u00ed energi\u00ed, a t\u00edm rychleji prob\u00edh\u00e1 fotodisocia\u010dn\u00ed reakce \u010d. 1. Fotodisocia\u010dn\u00ed N₂O produkuje O(¹D), jeho hlavn\u00edm zdroje je O₃ (reakce \u010d. 3). Koncentrace O(¹D) v jak\u00e9mkoli množství se ur\u010duje podle fotol\u00fdzy O₃. Koncentrace O(¹D) se zvy\u0161uje s nadmo\u0159skou v\u00fd\u0161kou.

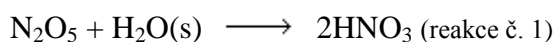


Jeliko\u017e koncentrace O₃ se sni\u017duje s klesaj\u00edc\u00ed nadmo\u0159skou v\u00fd\u0161kou, koncentrace O(¹D) dosahuje maxima jen v ur\u010dit\u00e9 nadmo\u0159sk\u00e9 v\u00fd\u0161ce. N₂O neust\u00e1le kles\u00e1 se stoupaj\u00edc\u00ed nadmo\u0159skou v\u00fd\u0161kou. N₂O tak\u00e9 dosahuje maxima v ur\u010dit\u00e9 v\u00fd\u0161ce. Glob\u00e1ln\u00ed ztr\u00e1ty N₂O jsou hlavn\u011b mezi rovníkem a 30\u00b0 zem\u011bpisn\u00e9 \u0161\u00edrky a nejv\u011bt\u0161\u00ed ztr\u00e1ty N₂O jsou v 25-35 km nadmo\u0159sk\u00e9 v\u00fd\u0161ky. V\u00fdt\u011b\u017ek NO z N₂ prob\u00edh\u00e1 v jak\u00e9koli nadmo\u0159sk\u00e9 v\u00fd\u0161ce, je to pom\u011br po\u010tu molekul NO na celkov\u00e9 množství molekul N₂O a reagovali:

NO_y (yield), NO, kter\u00e9 ustupuje a *j_n* je m\u00edra destrukce. Vyj\u00e1d\u0159\u00edme vztahem:

$$\text{NO}_y = \frac{2k_{2a}[\text{O}({}^1\text{D})]}{j_{\text{N}_2\text{O}} + (k_{2a} + k_{2b})[\text{O}({}^1\text{D})]} \quad (\text{vzorec \u010d. 10})$$

Dal\u0161\u00ed heterogenn\u00ed reakce plynn\u00e9ho oxidu dusi\u010dn\u00e9ho s molekulami vody na povrchu atmosf\u00e9rick\u00fdch \u010d\u00e1stic, p\u0159\u00ed kter\u00e9 tak\u00e9 vznik\u00e1 kyselina dusi\u010dn\u00e1.



(Seinfeld J. H. et Pandis S. N., 2006)

3.5 Formaldehyd (HCHO)

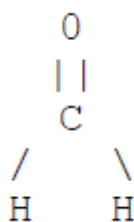
3.5.1 Charakteristika formaldehydu

Formaldehyd (methanal) je plyn bezbarvý a hořlavý, vysoce reaktivní s mnoha látkami a má pronikavý, štiplavý a dráždivý zápach. Je to nejjednodušší aldehyd, jedním z karbonylových derivátů uhlovodíků, rozpustný ve vodě, také se rozpouští alkoholem a jinými polárními rozpouštědly. Je aldehydem kyseliny mravenčí.

(International programme on chemici safety, 1989)

Formaldehyd patří do skupiny aldehydů, je z nich nejjednodušší a má následující chemický vzorec: HCHO a strukturální vzorec:

Obrázek 4 Strukturální vzorec formaldehydu



(Xantina, karbo_slouc.html,

http://xantina.hyperlink.cz/organika/derivaty/karbo_slouc.htm

Různé názvy formaldehydu: metanal, metyl aldehyd, oxid metyle, mravenčí aldehyd, oximetanal, oximetylen. Formaldehyd snadno polymeruje na paraformaldehyd a to díky přítomnosti vzduchu, vlhkosti a při pokojové teplotě. Paraformaldehyd je pevná látka, která se skládá ze směsi lineárních polyoximetylen glykolů, které obsahují 90 až 99 % formaldehydu. Další formou formaldehydu je např. jeho cyklický trimer - trioxan (C₃H₆O₃). Ve vodných roztocích reaguje s vodou za vzniku metylen glykolu. Reakce, které jsou tvořeny metylenem glykolem, trioxanem a paraformaldehydem jsou reverzní a znázorněny na obrázku č. 3.

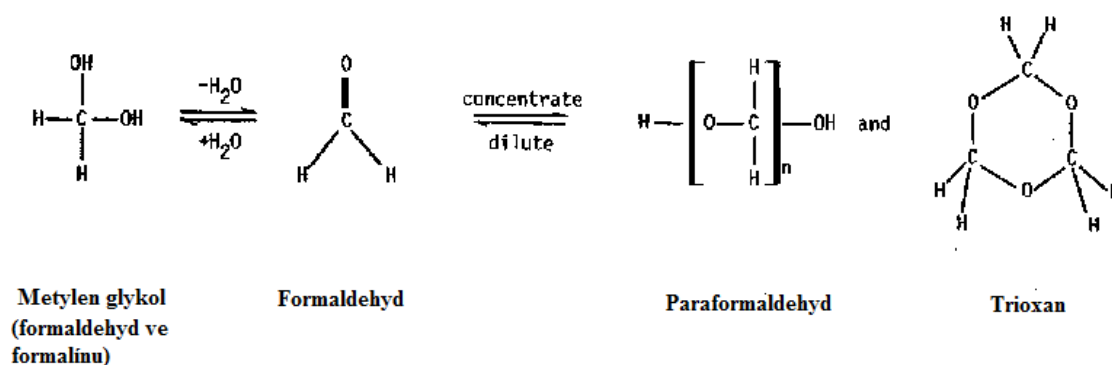
Při teplotách od 80 do 100 °C je čistý a suchý formaldehyd stabilní, do 300 °C se velmi pomalu rozkládá. Čistý, tekutý formaldehyd, který se ohřeje na pokojovou

teplotu, způsobí rychlou polymeraci a vývoj tepla (63 kJ/mol). Díky jedinečné struktuře ve srovnání s jinými karbonylovými sloučeninami, je formaldehyd charakteristický vysokým stupněm reaktivity a dobrou tepelnou stabilitou. Rozklad formaldehydu může způsobit produkci např. metanolu, metyl mravenčanu, oxidu uhličitého a metanu. (EPA, 2010)

Formaldehyd patří mezi karcinogenní, těkavé organické látky. Formaldehyd je nejvíce zastoupenou karbonylovou sloučeninou v atmosféře.

Další charakteristiky formaldehydu jsou uvedené v tabulce č. 3, která ukazuje fyzikální vlastnosti formaldehydu.

Obrázek 5 Reakce formaldehydu s vodou



(EPA, 1991: *formal.pdf*. Environmental protection Agency, United States, online:
<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

Fyzikální vlastnosti formaldehydu

Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti formaldehydu

Fyzikální vlastnosti formaldehydu	
Registrační číslo	CAS 50-00-0
Molekulová hmotnost	30,03
Bod varu (při 101,3 kPa), °C	-19
Teplota tání, °C	-118
Hustota při teplotě -20°C, g/ml	0,8153
Hustota při teplotě -80°C, g/ml	0,9151
Antoineho konstanta pro stanovení výparného tlaku	
A	9,28176
B	959,43
C	243,392
Hustota páry	1,067
Teplota z par	
při 19 °C, kJ/mol	23,3
při 109 až -22 °C, j/mol	27398,44
Entropie, S°, J/(mol·K)	218,8
Tepelná kapacita, C ° p, J/(mol·K)	35,4
Spalné teplo, kJ/mol	561-571
Kritické konstanty	
Teplota, °C	137,2-141,2
Tlak, MPa	6,784-6,637
Hořlavost ve vzduchu	
Zápalná teplota, °C	430
Horní/dolní limity, (mol, %)	7,0/73

(EPA, 1991: *formal.pdf*. Environmental protection Agency, United States, online: <http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

3.5.2 Zdroje znečištění formaldehydem

Zdrojem antropogenního znečištění ovzduší formaldehydem jsou hlavně exhaláty dopravních prostředků (automobilová, lodní a letecká doprava) a procesy

průmyslového spalování (zpracování ropy, chemický a hutní průmysl). Další zdroje znečištění ovzduší formaldehydem jsou procesy spalování při vytápění budov, spalování odpadů a různé biochemické procesy, které se využívají v zemědělství. Díky těmto zdrojům se formaldehyd emituje přímo do ovzduší. Formaldehyd se může také v troposféře fotochemicky transformovat ze zdrojů jako je metan, jiné nižší uhlovodíky nebo jiné nízkomolekulární sloučeniny. Koncentrace formaldehydu ve venkovním prostředí se pohybuje v rozmezí 10 – 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (městský znečištěný vzduch). Také je součástí cigaretového kouře. (EPA, 2010)

3.5.3 Znečištění vnitřního prostředí formaldehydem

Formaldehyd se běžně vyskytuje ve výrobcích pro domácnost, jako jsou výrobky ze dřevotřísky, které obsahují močovinu (formaldehydová pryskyřice), koberce, pěnové izolace (před rokem 1982), kosmetika (lak na nehty) a některé čisticí prostředky. Také je využíván v některých dezinfekčních a konzervačních roztocích v oblastech zdravotnictví a školství. Ve školách a domácnostech vzorky odebrané ze vzduchu prokázaly měřitelnou hladinu formaldehydu. V New York City studie vzorků prokázaly, že úroveň hladiny formaldehydu ve vnitřním prostředí v nekuřáckých rodinách je vyšší než úroveň formaldehydu ve venkovním vzduchu. V Mexiko City ukázal výzkum, že 100% vzorků je pozitivních na formaldehyd. Formaldehyd poškozují zejména plíce a sliznice a u dospělých osob může způsobovat rakovinu hltnu a leukémii. Proto je definován jako lidský karcinogen.

Dále je formaldehyd obsažen např. v syntetických pryskyřicích, lepidlech, mořidlech na dřevo. Může být také obsažen v oblečení, v dezinfekčních prostředcích (např. formalín je 40% roztok formaldehydu), dokonce i v nekvalitních plyšových hračkách.

Koncentrace formaldehydu ve vnitřním prostředí je vyšší než u venkovního prostředí a dosahuje hodnoty až 370 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (např. dům s novým nábytkem). Nebezpečná hladina formaldehydu se vyskytuje v uzavřených kuřáckých prostorech. Světová zdravotnická organizace doporučuje, aby hladina formaldehydu dlouhodobě nepřekračovala 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (EPA, 1991)

3.5.4 Dopady formaldehydu na zdraví člověka a zvířat

Zvýšené koncentrace formaldehydu mohou způsobovat podráždění sliznic v horních cestách dýchacích a dráždí spojivky. Projevuje se jako suchost a dráždění ke kašli a pálení a slzení očí. Tyto potíže formaldehyd může způsobovat v koncentracích mezi 0,1 – 1 mg/m³.

Formaldehyd může také způsobovat příčiny atopického ekzému, může vyvolávat alergické reakce nebo chronický zánět středního ucha. U kuřáků je měřitelná koncentrace formaldehydu, která negativně působí na paměť. Může dokonce způsobovat smrt při hodnotách 60-150 mg/m³ (tj. 60.000-125.000 µg/m³). Mezinárodní organizace pro výzkum rakoviny (IARC) v roce 2004 zařadila formaldehyd do skupiny 1 – látek karcinogenních pro lidi. Karcinogenní není při požití, ale při inhalaci. U zvířat karcinogenní účinky byly prokázány již dříve. 90% formaldehydu je zachyceno v horních cestách dýchacích, jelikož má vysokou rozpustnost ve vodě, a 6-10% vstřebává kůže. (INCHEM, 2002)

3.5.5 Hodnoty formaldehydu v atmosféře

3.5.5.1 Porovnání hodnot formaldehydu, acetaldehydu a akroleinu, pomocí modelu OZIPR

Agentura EPA zjistila ze studií, které probíhali v lokalitách Severní Ameriky, jako jsou např. města Washington, Houston, Boston, Chicago atd., že v pozdějších hodinách, kdy bývá hladina acetaldehydu a formaldehydu nejvyšší. Ve většině případů se hodnoty formaldehydu pohybovaly v rozmezí mezi 3 a 10 g.m⁻³, extrémní hodnoty jsou v rozsahu od 0,8 do 19,2 g.m⁻³. Acetaldehyd má hodnoty v rozsahu od 3 do 20 g.m⁻³, extrémní hodnoty se pohybují od 1,1 až na 35,4 g.m⁻³. Akrolein má mnohem nižší hodnoty než předešlé dva HAPs. Typické úrovně akroleinu se pohybovaly od 0,1 do 0,4 g.m⁻³, v extrémních hodnotách úroveň nabývala od 0 do 2,6 g.m⁻³. Koncentrace akroleinu nad 1g.m⁻³ se vyskytovala pouze v ranních hodinách. Akrolein rychleji zaniká při fotochemických procesech. Sezónní hodnoty vykazují relativně malé odchylky. Poměr acetaldehydu a formaldehydu v létě je ve většině případů nejbližší 1, ale může se stát, že poměr v zimním období bude

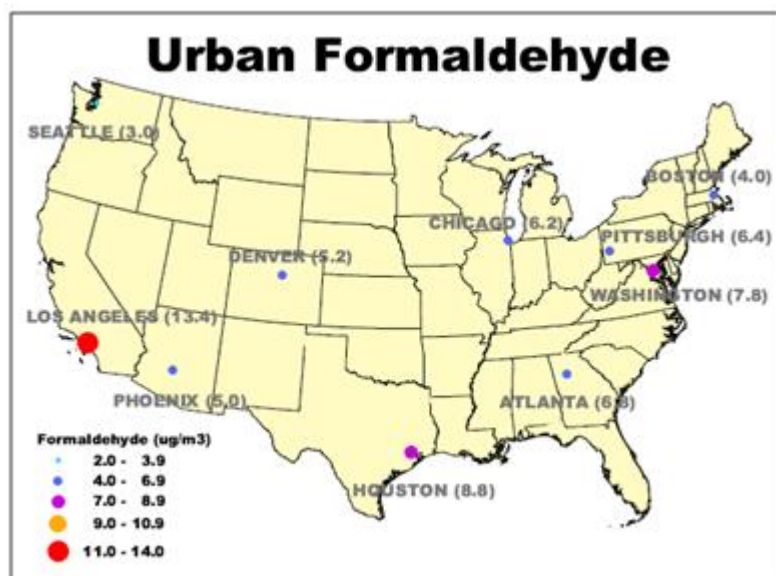
najednou mnohem vyšší. Většina naměřených hodnot byla zkoumána v letním období. (EPA, 1999)

3.5.5.1.1 Porovnání znečištěného ovzduší formaldehydem, acetaldehydem a akroleinem v městském a venkovském prostředí

Studie v každé oblasti ukázaly, že městské lokality mají vyšší koncentraci všech třech znečišťujících látek než je ve venkovských lokalitách. Města, ve kterých probíhaly studie, jsou např. Los Angeles, Washington, Boston, Chicago, Houston atd. Rozdíly mezi městem a venkovem závisejí na určitém okresu a na každé oblasti. Například, města jako Washington DC nebo Chicago, jsou všeobecně známé vysokou hustotou silniční dopravy. Venkovské oblasti jsou buď zaměřené na zemědělství, nebo jsou z větší části zalesněné. Výsledkem jsou velké emisní rozdíly i mezi venkovskými oblastmi. Může také nastat situace jako ve městě Phoenix, které je „oficiálně“ městská oblast, ale podle výsledků je toto město, z hlediska naměřených hodnot, ne městská oblast. V těchto případech se zprůměrují městské a venkovské oblasti v rámci každého regionu.

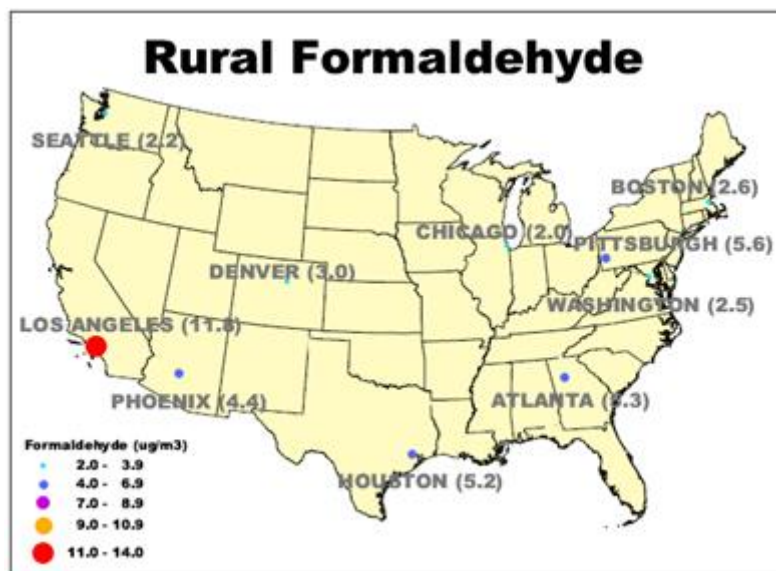
Pro představu jsou, zde uvedené dva obrázky formaldehydu. Na těchto dvou obrázcích můžeme pozorovat rozdíly hladin formaldehydu ve městech (obrázek č. 4) a ve venkovských oblastech (obrázek č. 5). (EPA, 1999)

Obrázek 6 Sekundární koncentrace formaldehydu v městských oblastech



(EPA, 1999: [oziprhps.pdf](http://www.epa.gov/scram001/guidance/reports/oziprpt/oziprhps.pdf). Environmental protection Agency, United States, online: <http://www.epa.gov/scram001/guidance/reports/oziprpt/oziprhps.pdf>)

Obrázek 7 Sekundární koncentrace formaldehydu ve venkovských oblastech



(EPA, 1999: [oziprhps.pdf](http://www.epa.gov/scram001/guidance/reports/oziprpt/oziprhps.pdf). Environmental protection Agency, United States, online: <http://www.epa.gov/scram001/guidance/reports/oziprpt/oziprhps.pdf>)

3.5.6 Chemické reakce formaldehydu v atmosféře

Jelikož, má formaldehyd vysokou chemickou reaktivitu a dobrou tepelnou stabilitu, používá se jako reakční složka v mnoha komerčních procesech, ze kterých se vyrábí široká škála produktů. Tyto chemické reakce mají nežádoucí účinky, které se dělí do tří kategorií:

- Reakce oxidačně-redukční
- Přidání nebo kondenzační reakce s organickými a anorganickými látkami
- Self-polymerační reakce (za přítomnosti vody vznikají boční vazby)

Doba setrvačnosti formaldehydu v ovzduší se odhaduje na 0,1 až 1,2 dní. Doba zdržení je definována jako čas strávený v ovzduší, vypočítá se jako $1/e$ své původní hodnoty. Hlavními škodlivými mechanismy jsou reakce s hydroxylovými radikály ($\text{OH}\cdot$) a fotolýza. Odstraňování fyzikálními procesy, jako jsou ukládání a odstraňování v dešti, nejsou významné. (EPA, 1991)

3.5.7 Výroba formaldehydu

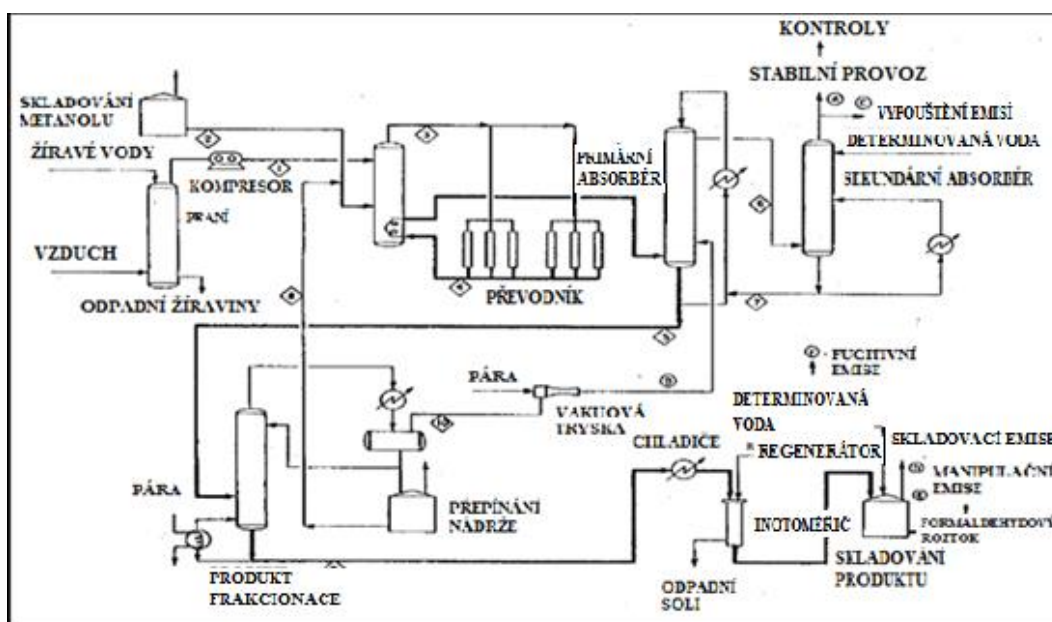
Obecné výrobní údaje pro formaldehyd jsou vyjádřeny na základě 37 procentního roztoku formalinu. Roztok zahrnuje všechny odpadní a alkoholické roztoky, paraformaldehyd a trioxan. Ve spojených státech se formaldehyd vyrábí dvěma způsoby – na Ag katalyzátoru a oxidací kovu. Výroba formaldehydu Ag katalyzátorem převažuje. Tímto způsobem se vyrobí 75 % formaldehydu a oxidací kovu pouze 25 %. Oba způsoby používají při výrobě na začátku procesu metanol. (Kitchen J.F. a spol., 1976)

1. Výroba formaldehydu Ag katalyzátorem probíhá tak, že se směs vzduchu a metanolu vede přes stacionární Ag katalyzátor. Reakční produkty jsou formaldehyd a vodní para. Podmínkou pro průběh reakce, jsou atmosférický tlak a teplota pohybující se od 450 °C do 650 °C. Vzniklé plyny se ochladí a absorbují ve vodě. Dále nadbytky metanolu se destilací odstraní a vrátí se zpět do procesu. Tento proces má obvykle výtěžnost 83 % až 92 %. Tento dvoustupňový proces zahrnuje hydrogenaci metanolem a při spalování produkuje vodík. Také je možná varianta, která byla navržena tak, že současně probíhají hydrogenace a oxidace

formaldehydu. Tato varianta procesu byla vyvinuta za účelem zvýšení výtěžnosti, snížení tvorby bočních produktů, šetření energie a snížení emisí. Obrázek č. 6 ukazuje základní operace při výrobě formaldehydu Ag katalyzátorem a v příloze č. 1 jsou popsány jednotlivé toky. (EPA, 1991)

Základní operace při výrobě formaldehydu Ag katalyzátorem

Obrázek 8 Základní operace, které mohou být pro výrobu formaldehydu Ag katalyzátorem



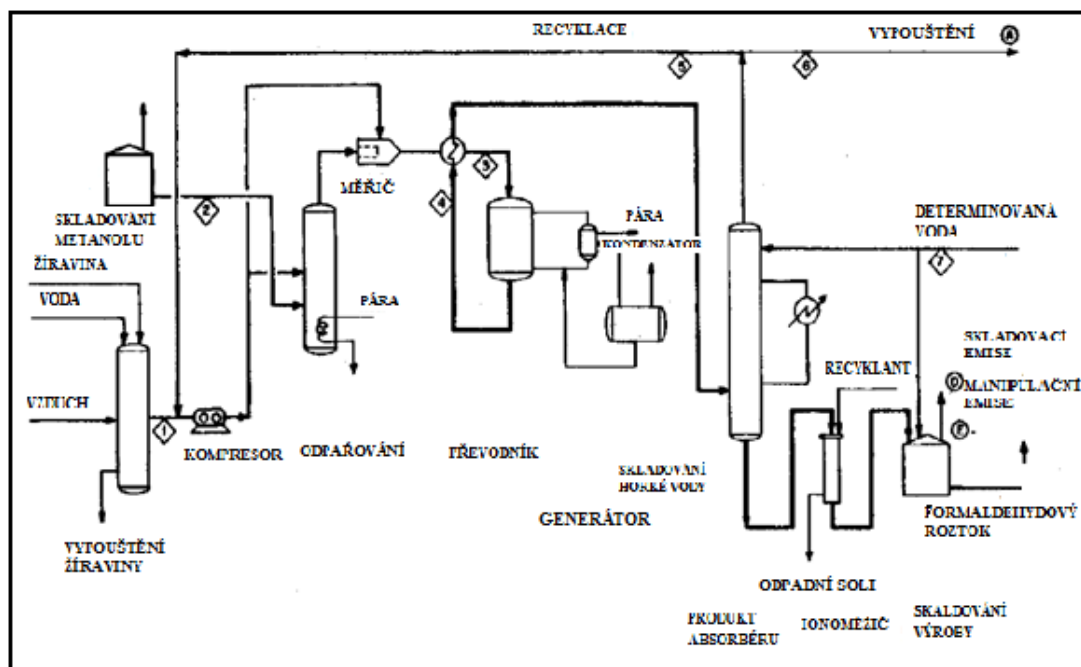
(EPA, 1991: *formal.pdf*. Environmental protection Agency, United States, online:
<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

2. Druhá varianta výroby formaldehydu je katalyzátorem oxidací kovů, při kterém je metanol převeden na formaldehyd pomocí oxidací metanolu. Hlavními produkty v tomto procesu jsou formaldehyd a voda. Katalyzátory používané při procesu jsou selektivně oxidační a obvykle se používají železné směsi oxidů molybdenu. Reakční činidlo je bohaté na vzduch, obsahuje pouze 5 až 10 objemového procenta metanolu. Další postup je stejný jako u předešlého procesu s Ag katalyzátorem, produkční plyny se ochladí a absorbují ve vodě. Při výrobě

formaldehydu katalyzátorem oxidací kovů vytvořený roztok obsahuje malé množství metanolu, většinou méně než 1%. Obrázek č. 7 ukazuje operace výroby formaldehydu katalyzátorem oxidací kovů a v příloze č. 2 jsou opět popsány jednotlivé toky této výroby.

Základní operace při výrobě formaldehydu katalyzátorem oxidu kovu

Obrázek 9 Základní operace, které mohou být použity pro výrobu formaldehydu katalyzátorem oxidu kovů



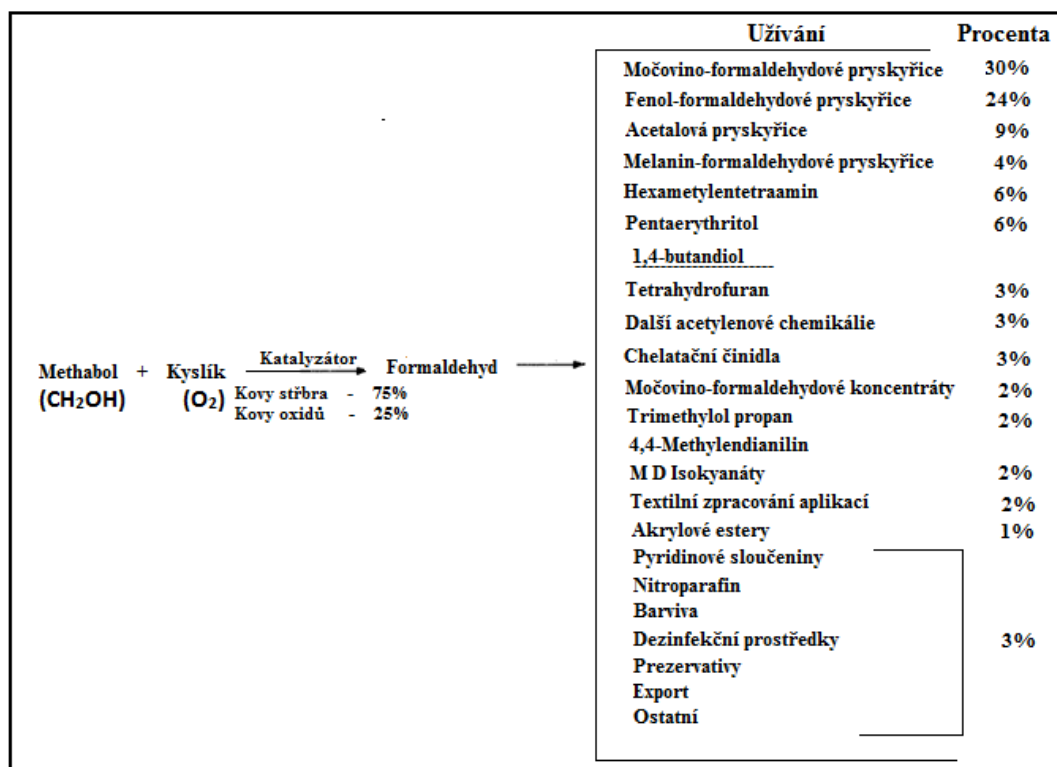
(EPA, 1991: formal.pdf. Environmental protection Agency, United States, online:

<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>

Formaldehyd je jedou z nejrozšířenějších průmyslových chemikálií a více než 50% vyrobeného formaldehydu se používá při výrobě pryskyřic. Např. močovino-formaldehydové pryskyřice, fenol-formaldehydové pryskyřice, acetalové pryskyřice a melanino-formaldehydové pryskyřice. Dále se používá při syntéze hexametylentetraaminu, pentaerythritolu, 1,4-butandiolu a u jiných acetalových chemikálií. Pro příklad, je zde uveden obrázek č. 8, ve kterém je současné použití formaldehydu. (EPA, 1991)

Procentuální podíl formaldehydu z celkové produkce využívaných chemikálií

Obrázek 10 Procentuální podíl formaldehydu z celkové produkce využívaných chemikálií



(EPA, 1991: formal.pdf. Environmental protection Agency, United States, online:

<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

3.5.8 Emisní faktory formaldehydu

Emise formaldehydu vznikají buď z přímého zdroje, nebo z nepřímého. Přímé zdroje jsou např. při výrobě formaldehydu, při využívání formaldehydu jako suroviny (výroba chemikálií a jiné využívání). Nepřímé zdroje emisí, ve kterých je formaldehyd vedlejší produkt, jsou rafinérie a spalovací procesy.

Výroba formaldehydu Ag katalyzátorem pracuje nad horní hranicí výbušnosti metanolu. S procedurami je třeba zacházet opatrně. Vyskytnutím nestabilních podmínek, může nastat exploze, např. při odpařování metanolu v reaktoru. Reaktor je odvětráván, dokud nedosáhne stability pro provoz. Zpočátku reaktor produkuje

nejvíce oxidu uhličitého a vodních par. A se stoupající teplotou se zvyšuje obsah formaldehydu, tím se i zvýší množství odvětrávaných plynu. Uvedením do provozu, větráním přes absorbér, aby se emise pohybovali kolem 0,1 kg/Mg.

Pod mez výbušnosti metanolu s přebytkem vzduchu funguje proces katalyzátorem oxidací kovů, při kterém jsou podmínky během spuštění stabilní, a není nutné provzdušňovat reaktor před spuštěním. Sazby složení a toku emisí jsou ovlivněny procentem recyklace plynu z absorbéru. Lze snížit koncentraci kyslíku v reaktoru nasycením směsí, a tím se zvýší koncentrace metanolu bez rizika výbušnosti. Také se tím sníží objem reakčních plynů a tím se sníží míra emisí formaldehydu produkovaného z absorbéru. (*Sheldrick, J., Steadman T., 1979*)

Skladovací emise formaldehydu - odhady skladovacích emisí byly určeny na základě průměru ze čtyř nádrží jednoho výrobního závodu, kdy velikost nádrže byla 190 m³, a měla 45 obrátů za rok a hodnota teploty 54 °C. Nádrže byly s pevnou střechou, z poloviny naplněny a podléhaly denním teplotním variacím 11,1 °C.

Manipulační emise formaldehydových výrobků byly vyčísleny na základě ponořené trubky do nádrží nákladních aut.

Fugitivní emise formaldehydu a jiných těkavých organických látek vznikají z úniku během procesu např. z ventilů, čerpadel, kompresorů a přetlakových ventilů a míra emisí byla vyhodnocena součtem těchto zdrojů úniku. Tyto počty byly odhadnuty z celkového vývojového diagramu.

(*EPA, 1991*)

Pro názornost jsou v tabulce č. 4 uvedeny zdroje uniků emisí formaldehydu a hodnoty těchto uniků při výrobě pomocí Ag katalyzátorem a v tabulce č. 5 jsou zdroje uniků emisí formaldehydu při výrobě katalyzátorem oxidací kovů. Vysvětlivky k tabulkám jsou uvedené v příloze č. 3.

**Zdroje emisí formaldehydu z nekontrolovaných a kontrolovaných faktorů
ve výrobním procesu Ag katalyzátorem**

Tabulka 4 Faktory nekontrolovaného a kontrolovaného formaldehydu ve výrobním procesu Ag katalyzátorem

Emisní zdroj	Označení proud u	Faktor nekontrolovaných emisí formaldehydu	Potencionálně použitelná řídicí technika	Snížená procenta	Faktor kontrolovaných emisí formaldehydu
Absorbér	A	0,38 kg/Mg ^d	Termální oxidace	98+ ^e	0,076 kg/Mg
			Výbušnost	80 ^f	0,076 kg/Mg
Z frakcionačních produktů	B	0,33 kg/Mg ^d	Recyklace absorbéru	100 ^g	0 kg/Mg
			Mycí stroj plynu	90 ^g	0,017 kg/Mg
Uvedení do provozu	C	0,1 kg/Mg ^d			
Uskladnění formaldehydu	D	0,03 kg/Mg ^d	Ventilační mycí zařízení	90 ⁱ	0,003 kg/Mg
			Termální oxidace	98+ ^e	0,0006 kg/Mg
Manipulační	E	0,01 kg/Mg ^d	Opětné zužitkování par	96	0,0004 kg/Mg
Fugitivní proces	F	0,7 kg/hr ^k	Čtvrtletní I/M čerpadel a ventilů	57	0,3 kg/hr ^k
			Měsíční I/M čerpadel a ventilů	69	0,22 kg/hr ^k
			Použití dvojité mechanické ucpávky čerpadel a použití prasknutých disků	91	0,063 kg/hr ^k

(EPA, 1991: formal.pdf. Environmental protection Agency, United States, online:

<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

Zdroje emisí formaldehydu z nekontrolovaných a kontrolovaných faktorů
ve výrobním procesu oxidy kovu

Tabulka 5 Faktory nekontrolovaného a kontrolovaného formaldehydu ve výrobním procesu oxidy kovu

Emisní zdroj	Označení proudu	Faktor nekontrolovaných emisí formaldehydu	Potencionálně použitelná řídicí technika	Snižená procenta	Faktor kontrolovaných emisí formaldehydu
Absorbér	A	0,47 kg/Mg ^d	Termální oxidace	98+ ^e	0,009 kg/Mg
Formaldehyd	D	0,03 kg/Mg ^d	Ventilační mycí zařízení	90 ^e	0,003 kg/Mg
Manipulační	E	0,01 kg/Mg ^d	Opětne zúžitkování par	96 ^h	0,0004 kg/Mg
Fugitivní proces	F	0,47 kg/hr ^k	Čtvrtletní I/M čerpadel a ventilů	53	0,22 kg/hr ⁱ
			Měsíční I/M čerpadel a ventilů	73	0,13 kg/hr ⁱ
			Použití dvojité mechanické ucpávky čerpadel a použití prasknutých disků	79	0,063 kg/hr ⁱ

(EPA, 1991: formal.pdf. Environmental protection Agency, United States, online:

<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

4. Diskuze

Již v 50. letech bylo dokázáno, že rozvoj automobilové dopravy a emise z motorových vozidel povede ke vzniku ve městech a aglomeracích. Také v 70. letech bylo prokázáno, že emise chlorfluoruhlovodíků z aerosolových sprejů a chladniček způsobí skleníkový efekt a dojde k vyčerpání ozónu ve stratosféře. Neměli bychom tyto problémy řešit dopředu na místo toho, abychom likvidovali negativní následky?

5. Závěr

Na začátku je charakterizována atmosféra, její látkové složení jednotlivé atmosférické vrstvy. Dále je vysvětlen pro tuto práci důležitý pojem doby setrvačnosti látek v ovzduší.

Další rozsáhlá část se zabývá oxidy dusíku (NO_x), které jsou jednotlivě i soudně popsány. Jsou zde uvedeny zdroje oxidů dusíku a jejich dopady na lidské zdraví a na životní prostředí. Dále se zde uvádějí globální hodnoty emisí NO_x v troposféře, které ukazují největší zdroj znečištění a tím je spalování biomasy. Další hodnoty v této rozsáhlé části se týkají NO_x neměřené v různých, klimaticky odlišných, oblastech světa. Ty nám udávají, že městské a příměstské oblasti jsou více znečištěné než oblasti venkovské či vzdálená místa za oceánem. Dále ukazují, že v tropických lesích je koncentrace škodlivin poměrně vysoká a je to způsobeno emisemi z biogenních procesů v půdě.

Třetí rozsáhlá část, která se týká nebezpečného plynu formaldehydu, obsahuje několik kapitol. Nejdříve je charakteristika formaldehydu a jeho zdroje znečištění. Další problematika se týká dopadů formaldehydu na lidské zdraví. Tato fakta nejsou příznivá, jelikož už jen při 0,1-1 mg/m³ koncentraci formaldehydu může dojít k poškození zdraví. Dále je charakteristika vnitřního, venkovního prostředí a dále srovnání venkovského a městského prostředí. Ve venkovském prostředí koncentrace formaldehydu jsou nižší než hodnoty koncentrace formaldehydu u městských a příměstských oblastí. Poslední kapitola této části popisuje výrobu formaldehydu dvěma různými způsoby a uvádí hodnoty unikajícího formaldehydu pro každý způsob výroby.

Závěrem se konstatuje, že jak oxidy dusíku, tak formaldehyd vznikají v ovzduší přírodními procesy a to v rozsahu, který narušuje rovnováhu životního prostředí. Antropogenními vlivy však hladiny těchto plynů zvyšují neúměrně, což má za následek devastující znečištění ovzduší a negativní dopady na celou přírodu a tím také na lidské zdraví.

6. Seznamy

Seznam reakcí:

- Reakce č. 1: reakce oxidu dusičného s vodou a vzniká kyselina dusičná
- Reakce č. 2: Zničení oxidu dusného fotolýzou
- Reakce č. 3: hlavní zdroj oxidů dusíku
- Reakce č. 4: vedlejší zdroj oxidů dusíku
- Reakce č. 5: fotolýza O₃
- Reakce č. 6: reakce formaldehydu s vodou za vzniku metylen glykolu

Seznam obrázků:

- Obrázek č. 1: atmosférické vrstvy
- Obrázek č. 2: celý proces výroby kyseliny dusičné pomocí NO_x
- Obrázek č. 3: atmosférický nárůst N₂O
- Obrázek č. 4: strukturní vzorec formaldehydu
- Obrázek č. 5: reakce formaldehydu s vodou
- Obrázek č. 6: sekundární koncentrace formaldehydu v městských oblastech
- Obrázek č. 7: sekundární koncentrace formaldehydu ve venkovských oblastech
- Obrázek č. 8: základní operace při výrobě formaldehydu Ag katalyzátorem
- Obrázek č. 9: základní operace při výrobě formaldehydu katalyzátorem oxidací kovů
- Obrázek č. 10: procentuální podíl formaldehydu za všech využívaných chemikálií

Seznam tabulek:

- Tabulka č. 1: odhad globálních troposférických emisí NO_x
- Tabulka č. 2: měření hodnot NO_x v různých částech světa
- Tabulka č. 3: fyzikální vlastnosti formaldehydu
- Tabulka č. 4: faktory nekontrolovaného a kontrolovaného formaldehydu ve výrobním procesu Ag katalyzátorem
- Tabulka č. 5: faktory nekontrolovaného a kontrolovaného formaldehydu ve výrobním procesu oxidy kovu
- Tabulka č. 6: vysvětlivky k tabulkám č. 4 a 5

Seznam vzorců:

- Vzorec č. 1: zachování objemu hmoty
- Vzorec č. 2: ustálený stav hmotnostního objemu
- Vzorec č. 3: průměrná doba setrvačnosti látek ve vzduchu
- Vzorec č. 4: průměrná doba setrvačnosti látek ve vzduchu v ustáleném stavu
- Vzorec č. 5: doba setrvačnosti látek při radioaktivním rozpadu
- Vzorec č. 6: doba setrvačnosti látek s rychlostními koeficienty
- Vzorec č. 7: doba setrvačnosti látek s rychlostními koeficienty
- Vzorec č. 8 (a, b): doby odstraňování
- Vzorec č. 9: celková doba setrvačnosti ze dvou dob odstraňování
- Vzorec č. 10: výpočet unikajících oxidů dusíku z atmosféry

7. Preference

Internetové:

- EPA - United States Environmental Protection Agency, 1999, United States, online:
<http://www.epa.gov/scram001/guidance/reports/oziprpt/oziprhps.pdf>,
cit. 13. 3. 2014.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, 2013, United States, online:
www.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/, cit. 7. 3. 2014.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, 2006, United States, online:
http://www.epa.gov/teach/chem_summ/Formaldehyde_summary.pdf,
cit. 9. 3. 2014.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, 1991, formal.pdf. Environmental protection Agency, United States, online:
<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>, cit. 5. 3. 2014.
- From air Pollution to Climate Change, 2006, Canada, online:
http://books.google.cz/books?id=J3s30hwn_K0C&printsec=frontcover&dq=atmospheric+chemistry+and+physics+from+air+pollution+to+climate+change&hl=cs&sa=X&ei=d_1HU9WLFqSB4gTxn4D4BA&ved=0CDAQ6AEwAA#v=onepage&q=atmospheric%20chemistry%20and%20physics%20from%20air%20pollution%20to%20climate%20change&f=false, cit. 25. 3. 2014.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, IRIS_FORMALDEHYDE_ERD_VOL1 2010, Washington, DC, online:
http://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=223614, cit 5. 3. 2014.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, IRIS_FORMALDEHYDE_ERD_VOL2, 2010, Washington, DC, online:

- http://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=223614, cit. 7. 3. 2014.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, IRIS_FORMALDEHYDE_ERD_VOL3, 2010, Washington, DC, online: http://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=223614, cit. 5. 3. 2014.
 - EPA - United States Environmental Protection Agency, 2010, IRIS_FORMALDEHYDE_ERD_VOL4, Washington, DC, online: http://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=223614, cit. 5. 3. 2014.
 - International programme on chemical safety, 1989: Environmental health criteria 89, Formaldehyde, Geneva, online: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm#SectionNumber:1.1>, cit. 23. 2. 2014.
 - INCHEM-Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, 2002, Geneva, online: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad40.htm#4> , cit. 20. 3. 2014.
 - IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001, Geneva, online: <http://www.ipcc.ch/>, cit. 27. 2. 2014.
 - NOTICE & Comment, <http://www.noticeandcomment.com/EPA-2010f-Toxicological-Review-of-Formaldehyde-Inhalation-Assessment-from-IRIS-fn-1759.aspx>, cit. 16. 3. 2014.
 - Seinfeld J. H., Pandis S. N., 2006: Atmospheric Chemistry and Physics: WHO – World Health Organization, 2006, Canada, online: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/formaldehyde130605.pdf, cit. 4. 4. 2014.
 - WHO – World Health Organization, 1976, Canada, online: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad40.htm#4>. 1. 4. 2014.
 - Xantina, online: http://xantina.hyperlink.cz/organika/derivaty/karbo_slouc.html, cit. 18. 3. 2014.

Knižní:

- Brasseur G. P., Solomon S., 2005: *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, Springer, 644s.
- Kirk R. E., Othmer D. F., 1980: *Encyclopedia of chemical technology*, Wiley, 962s.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N., 2006: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Canada, 1203s.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N., 2012: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Canada.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N., 1972: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Canada.
- Seinfeld J. H., 1986: *Atmospheric Chemistry and Physics of air Pollution*, Canada, 738s.
- Walker J. F., 1964: *Formaldehyde*, vydání č. 3, New York, Reinhold Publishing Corporation.

Časopisy:

- Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, vydání č.3, Volume II. New York, Wiley-Interscience Publication, 1980, 112-123s.
- Formaldehyde Special Study, Wisconsin Department of Natural Resources, Bureau of Air Management, publikace č. AM-048-090, listopad, 1990.
- Hovey, H, Risman H. A., Cumman J. F., The Development of Air Contaminant Emission Tables for Nonprocess Emissions, 65-17s presented at the 58th Annual Meeting, Air Pollution Control Association, Toronto, Canada, June 20-24s, 1965.
- Morris R., Higgins F., Engineering and Cost Study of Air Pollution Control for the Petrochemical Industry, Volume 5: Formaldehyde Manufacture with the Mixed Oxide Catalyst Process. U.S. Environmental Agency, Research Triangle Park, NC, publikace č. EPA-450/3-73-006e, březen 1975.
- Kitchen J. F. a spol., Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants: Formaldehyde, U. S. Environmental Protection Agency, Washington. DC, publikace č. EPA-560/2-76-009, srpen 1976.
- Sheldrick, J., Steadman T., Product/Industry Profile and Related Analysis for Formaldehyde and Formaldehyde-Containing Consumer Products: část 1-- Overview of Formaldehyde Production and Markets, U.S. Consumer Product Safety Commission, Washington, DC, únor 1979, B-24s.

8. Seznam příloh

Příloha č. 1:

Vysvětlení jednotlivých toků obrázků č. 4

- Tok 1 – Stlačení vzduchu, který odstraní stopové množství oxidu siřičitého, sirovodíku a jiných nečistot.
- Tok 2 – Výparník, kterým dále pokračuje proces, a zde se ohřívají a nasycují páry metanolu. (vyhřívaný proud musí udržet koncentraci metanolu nad horní hranicí výbušnosti).
- Tok 3 – Směs, která vstupuje do baterie měničů a zde se teplota udržuje kolem 635 °C.
- Tok 4 – Zde se horké odpadní plyny rychle ochladí, aby se zabránilo rozkladu produktu. (pak plyny následují do primárního absorbéru – obsahuje vodný roztok formaldehydu a metanolu).
- Tok 5 – Ze spodní části primárního absorbéru se zbytky této kapaliny čerpají do frakcionační kolony, kde je obnoven metanol.
- Tok 6 – Zde jsou nezkondenzované páry a plyny z vrcholu primárního absorbéru přiváděny do sekundárního absorbéru.
- Tok 7 – Slabý formaldehyd nebo metanolový roztok, stažený z dolní části sekundárního absorbéru, jsou čerpány do frakcionační kolony a užívá se jako make-up roztok.
- Tok 8 – Metanolové páry se z horní části kolony kondenzují a vrací se zpět do výparníku.
- Tok 9 – Zde je roztok formaldehydu přiváděn do skladovací nádrže.
- Tok 10 – V konečné fázi výroby jsou nezkondenzované páry vypouštěny do atmosféry nebo přiváděny do absorbéru.

(EPA, 1991: *formal.pdf*. Environmental protection Agency, United States, online: <http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

Příloha č. 2:

Vysvětlení jednotlivých toků k obrázku č. 5

- Tok 1 – Přívod vzduchu pro odstranění prachu a dalších nečistot.
- Tok 2 – Nasycení vzduchu v odpařovací koloně.
- Tok 3 – Nasycená směs plynů vstupuje do převodníku, ve kterém se udržuje teplota na 345 °C při exotermní oxidační reakci.
- Tok 4 – Smísení nasyceného vzduchu metanolem se zbývajícím vzduchem je ochlazen tepelnou výměnou a poté v absorpční koloně odstraněn z plynu formaldehyd a metanol absorpcí ve vodném roztoku.
- Tok 5 – Recyklace nevstřebaných plynů z horní části absorpční kolony.
- Tok 6 – Odvětrávání zbývajících plynů.

(EPA, 1991: *formal.pdf*. Environmental protection Agency, United States, online: <http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)

Příloha č. 3:

Tabulka 6 Vysvětlivky k tabulkám č. 4 a 5

Vysvětlivky k tabulkám č. 4 a 5
d - spalování, recyklace výrobků - frakcionační plyny na primární absorbér. (výroba anhydridu kyseliny ftalové). Produkce 1,4-butandiolu.
e - účinnost řízení pro spalování, úroveň 98 procent je kontrolní odhad účinnosti spalování pece s dobou zdržení asi 0,75 sekund, při teplotě cca 870 ° C. Pro sloučeniny se špatné spalováním.
f - odhady kontrol účinnosti o 80 % na erupce pro absorpční otvory. (4,4-methylendiolanin)
g - produkce z 1,4-butandiolu.
h - spuštění odvětrávání přes absorbér. Produkce z methylendiolaninu.
i - produkce z 4,4-methylendiolaninu.
k - míra uniknutých emisí formaldehydu při výrobě pevné močoviny, průměr čerpadel 10-6 kg/hod, míchací čerpadlo 1,2 x 10 ⁻⁷ kg/hod. Celkový únik z čerpadel je asi 2 x 10 ⁻⁷ kg/hod.
I/M - údržba a manipulace

(EPA, 1991: formal.pdf. Environmental protection Agency, United States, online:

<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/formal.pdf>)