

ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka
fakulta

AUTOREFERÁT DIZERTAČNEJ PRÁCE

Žilina, 2026

Ing. Róbert Cibula



ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka
fakulta

Ing. Róbert Cibula

AUTOREFERÁT DIZERTAČNEJ PRÁCE

Znižovanie emisnej záťaže z malých zdrojov tepla

Na získanie akademického titulu **doktor**

(„philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)

v študijnom odbore **Strojárstvo**

v študijnom programe doktorandského štúdia **Energetické stroje a zariadenia**

Žilina 2026

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Žilinskej univerzite v Žiline, Strojníckej fakulte, Katedra energetickej techniky.

Predkladateľ: Ing. Róbert Cibula
Katedra energetickej techniky
Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina

Školiteľ: prof. Ing. Michal Holubčík, PhD.
Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina

Oponenti:

1. prof. Ing. Ladislav Dzurenda, PhD.
Katedra obrábania dreva
Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, T. G. Masaryka 2117/24
960 01 Zvolen
2. prof. Ing. Miroslav Rimár, CSc.
Katedra procesnej techniky
Fakulta výrobných technológií TU v Košiciach so sídlom v Prešove, Štúrova
31, 080 01 Prešov
3. doc. Ing. Peter Ďurčanský, PhD.
Katedra energetickej techniky
Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Univerzitná 8215/1
010 26 Žilina

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa 26.8.2026 o 11,00 hod. v miestnosti BC309 na SjF, Univerzitná 8215/1, 010 26, Žilina, pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce schválenou odborovou komisiou v študijnom odbore doktorandského štúdia **Strojárstvo**, v študijnom programe doktorandského štúdia **Energetické stroje a zariadenia**, vymenovanou dekanom Strojníckej fakulty, Žilinskej univerzity v Žiline.

S dizertačnou prácou je možné sa oboznámiť na referáte pre vedu a výskum dekanátu SjF, UNIZA, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.

prof. Ing. Jozef Jandačka, PhD.
predseda komisie pre obhajobu dizertačnej práce

Obsah

1	ÚVOD	5
1.1	Cieľ dizertačnej práce	5
2	Súčasný stav pri znižovaní škodlivých látok v spalínach	6
3	Praktická časť práce – riešenie implementácie katalyzátorov do procesu sekundárneho dočisťovania spalín v spalínovode	7
3.1	Schéma experimentálneho merania	7
3.2	Malý zdroj tepla.....	8
3.3	Odlučovač TZL.....	9
3.4	Katalyzátor pre zníženie POPs látok v emisiách, príprava drôteného sita	9
3.5	Galvanické nanášanie prvkov na povrch drôtu.....	10
3.6	Kontrola správnosti nanosenia prvkov na povrch drôtu	11
3.7	Vetva na meranie plynných emisií	18
3.8	Vetva na meranie tuhých znečisťujúcich látok a Pitotovej trubice	18
3.9	Odber spalín pre stanovenie PAU	20
3.10	Modelovanie fyzikálnych parametrov v spalínovode a návrh riešenia teplotného toku spalín	20
4	Praktická časť práce - Realizácia experimentálneho merania a vyhodnotenie nameraných dát	24
4.1	Použité palivo a jeho vlastnosti.....	24
4.2	Termogravimetrická analýza palív (TGA).....	24
4.3	Spalné teplo a výhrevnosť palív	25
4.4	Elementárna analýza palív (CHN a S)	25
4.5	Meranie plynných emisií.....	26
4.6	Meranie PAU látok (Polycyklické Aromatické Uhl'ovodíky)	27
5	Analýza a technicko – ekonomické vyhodnotenie výsledkov	28
6	ZÁVERY	30
	Najdôležitejšie literárne pramene.....	32
	Publikované práce uchádzača.....	34
	Resumé.....	35
	Summary	35

1 ÚVOD

Spaľovanie tuhých palív je sprevádzané tvorbou celou škálou potenciálnych rizikových faktorov - tuhých znečisťujúcich látok ako PM_{10} , $PM_{2,5}$, ďalej CO, POPs látky (ako PCB, PAU, dioxíny a pod.). K tomuto problému dochádza hlavne v chladnom období vykurovacej sezóny, keď sa okrem kvalitného paliva (hlavne dobre vysušeného dreva/pelety) používa aj rôzny plastový odpad.

Redukcia rizikových faktorov zo spaľovania je definovaná legislatívou – či už národnou legislatívou (Zákon 146/2023 o ochrane ovzdušia), alebo legislatívou Európskeho parlamentu (Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2004/107/ES z 15. decembra 2004 v znení nariadenia Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 219/2009 z 11. marca 2009 v znení smernice Komisie (EÚ) 2015/1480 z 28. augusta 2015.

Predložená práca je zameraná na riešenie zníženia uvedených potenciálnych rizikových faktorov, hlavne so zameraním na zníženie chemických látok a zlúčenín, ako napr. CO (oxid uhoľnatý), NOx (oxidy dusíka), POPs (Persistent organic pollutants) látky, a to hlavne PAH (polycyklické aromatické uhľovodík), dioxíny, furány a pod. Pre zníženie uvedených látok sa hľadala vhodná kombinácia katalyzátorov, ktoré želaným spôsobom v stupujú do procesu reakcie uhľovodíkov až do konečného produktu, ktorým je oxid uhličitý. V prípade oxidu uhoľnatého dôjde k oxidácii na oxid uhličitý CO_2 .

Práca sa tiež zameriava na správnu prípravu katalyzátorov z ušľachtilých prvkov, príp. ich kombinácia.

Práca je zameraná na analýzu možnosti redukcie rizikových faktorov, ktoré sú legislatívne definované a vznikajú v procese spaľovania, a to s využitím katalyzátorov. Z uvedenej analýzy vyplýva, že emisiám je potrebné venovať pozornosť, a to nie len z hľadiska ich tvorby, ale aj z hľadiska ich redukcie. Z tohto dôvodu je potrebné sa ďalej zaoberať touto problematikou, k čomu smerujú uvedené východiská a návrhy experimentálnych zariadení.

1.1 Cieľ dizertačnej práce

Problematike eliminácie POPs látok s využitím katalyzátorov je venovaná veľká skupina vedeckých prác, kde hlavne využívajú prvky (príp. zlúčeniny) s katalytickou schopnosťou ako súčasť zliatin (drôtené nosiče), alebo v monolitoch. Málo preskúmaná oblasť je práve oblasť, kde je katalyzátor nanosený tenkou vrstvou na povrchu nosiča (zväčša vo forme drôtu), a to vrátane aj tenkej vrstvy katalytického aktivátora.

Cieľom dizertačnej práce bolo vyvinúť systém na „dočisťovanie“ spalín zloženého z elektrostatického odľučovača a mriežky s galvanicky naneseným katalyzátorom na povrchu nosiča, ktorý by v maximálnej miere eliminoval sledované škodlivé parametre v spalínach – TZL, CO a PAU látky. K naplneniu cieľa práce viedlo splnenie nasledovných téz dizertačnej práce:

- Analýza a selekcia vhodných katalyzátorov a aktivátorov pre redukciiu škodlivín.
- CFD modelovanie fyzikálnych parametrov v spalínovode potrebných pre vytvorenie katalyzátorov a aktivátorov.
- Návrh a realizácia katalyzátorov a aktivátorov a ich experimentálne overenie.
- Optimalizácia prevádzky a podmienok pre katalytickú oxidáciu/redukciiu.
- Chemická analýza škodlivín vznikajúcich v malých zdrojoch tepla na tuhé palivá.
- Analýza a technicko – ekonomické vyhodnotenie výsledkov.

Dizertačná práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektov VEGA 1/0671/23 Výskum a vývoj SMART riešení na monitorovanie produkcie emisií z malých zdrojov tepla, APVV-21-0452 Vplyv využitia malých elektrostatických odlučovačov na znižovanie produkcie tuhých znečisťujúcich látok pri spaľovaní palív v domácnostiach a programu EU NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti pre Slovensko v rámci projektu č. 09I03-03-V05-00002.

Autor dizertačnej práce Ing. Róbert Cibula ďakuje za podporu.

2 Súčasný stav pri znižovaní škodlivých látok v spalinách

Pre zistenie aktuálnej situácie pri riešení znižovania škodlivých látok v spalinách bola vykonaná rešerš doterajších štúdií v danej problematike. Autori vybraných prác porovnávali rôzne katalyzátory (ich aktivitu), na rôznych nosičoch a využívali rôzne metódy porovnania, a to hlavne:

1. Bola používaná hlavne metóda aktivity katalyzátorov pomocou analýzy spalín pri oddelených spaľovacích skúškach na reálnom stacionárnom zdroji tepla.
 2. Niektorí autori použili pri prácach pri zisťovaní aktivity katalyzátorov metódu paralelnej (súbežnej) analýzy spalín z reálneho stacionárneho zdroja tepla vo dvoch paralelných spalinovodoch. Pri tejto metóde merali zloženie spalín v priestore pred a za katalyzátorom.
 3. Pri sledovaní aktivity katalyzátora na redukciiu CO, OGC/PAH boli používané ako aktívne látky hlavne Pt a Pd (či už samostatne alebo aj spoločne), prípadne Pt/Pd v kombinácii s oxidmi prvkov (CuO, MnO), ale boli testované aj nové viacprvkové katalyzátory.
 4. Boli sledované účinnosti katalyzátorov na rôznych typoch nosičoch – drôtené a v monolitoch. Práce ukázali vyššiu účinnosť pri použití katalyzátorov nanesených na monolitoch oproti drôteným katalyzátorom.
- Pri drôtených katalyzátoroch boli použité len prvky Pt, Pd, prípadne ich kombinácie, v prípade monolitoch Pt, Pd aj s inými látkami ako prísadami.
5. Niektorí autori sledovali aktivitu Pt/Pd katalyzátorov aj na redukciiu PCDD/F (okrem štandardných škodlivých látok ako CO a OGC) v spalinách a zistili, že okrem znižovania koncentrácie CO a OGC dochádza k nárastu koncentrácie PCDD/F.
 6. Pri použití drôtených sít bola potvrdená pri viacerých práca nízka tlaková strata v spalinovode (cc 0,2 Pa).
 7. Viacerí autori pri prácach bez použitia techník na odstránenie TZL poukázali aj na redukciiu TZL, ale pri dlhodobom pokuse dochádzalo k zníženiu aktivity katalyzátora (na redukciiu CO, OGC) z dôsledku zanesenia povrchu katalyzátora TZL.
 8. Najčastejšia „pracovná“ teplota v priestore katalyzátora bola teplota 250 – 280 °C.

3 Praktická časť práce – riešenie implementácie katalyzátorov do procesu sekundárneho dočisťovania spalín v spalínovode

Práca je zameraná na jednu z málo preskúmaných oblastí použitia prvkov ako katalyzátorov nanesených na nosiči ako samostatný povlak.

Katalyzátory boli pripravené galvanickým nanášaním na nosič a následne zapojené do experimentálneho merania. Samotné experimentálne meranie pozostávalo z niekoľkých etáp, aby sa zistila reálna účinnosť daného katalyzátora, resp. sústavy katalyzátorov, príp. iných parametrov, ktoré vstupovali do procesu dočisťovania. Jednalo by sa o nasledovné etapy:

1. Spaľovanie tuhého paliva bez zapojenia O TZL (odlučovač tuhých znečisťujúcich látok), katalyzátora a prívodu ohrievaného vzduchu.
2. Spaľovanie tuhého paliva so zapojením O TZL a bez zapojenia katalyzátora.
3. Spaľovanie tuhého paliva so zapojením O TZL a katalyzátora

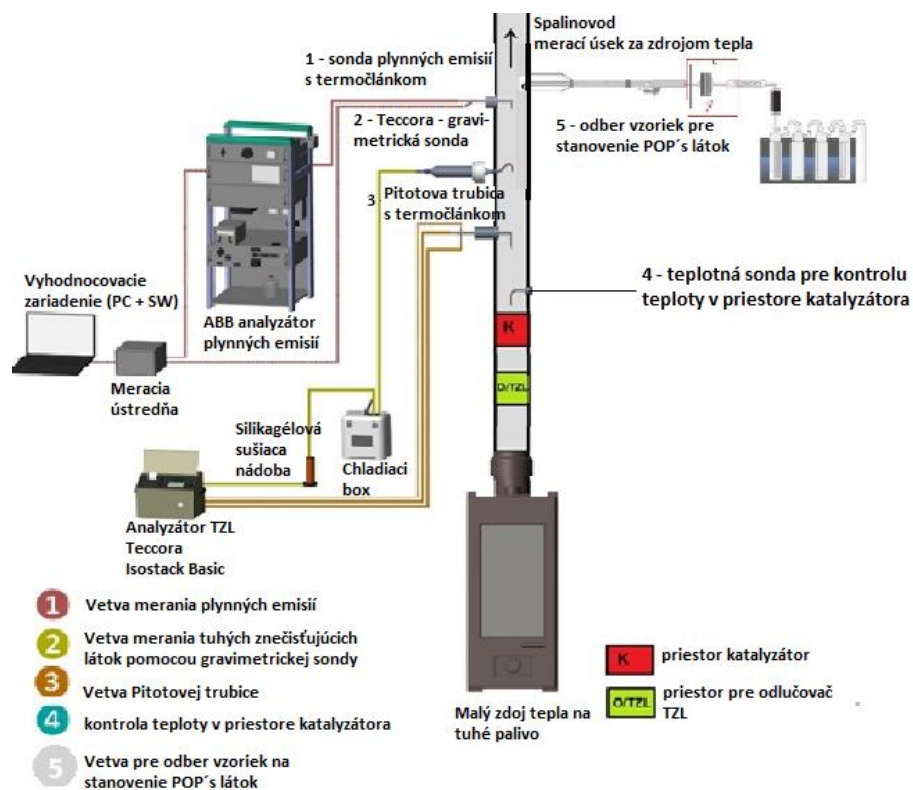
Vo všetkých etapách bude vykonávaná on-line analýza (koncentrácií CO, CO₂, O₂, SO₂, NO_x, teploty – okolia, spalín, ďalej prietok spalín ...) a odber vzoriek na ďalšiu analýzu – analýzu na prítomnosť a stanovenie koncentrácie vybraných POPs látok a na vyhodnotenie TZL.

3.1 Schéma experimentálneho merania

Návrh experimentu na zisťovanie účinnosti znižovania emisnej záťaže použitého katalyzátora sa vykonávala na experimentálnom zariadení zloženého zo základných častí:

- malý zdroj tepla
- spalínovod so zapojením:
 - vhodného odlučovača TZL (elektrostatický odlučovač TZL),
 - pripraveného katalyzátora,
 - vetvy na meranie plyných emisií – vetva 1 (obr. 1),
 - vetvy na meranie TZL – vetva 2 (obr. 1),
 - vetvy Pitotovej trubice – vetva 3 (obr. 1)
 - vetvy na odber spalín pre stanovenie POPs látok – vetva 5 (obr. 1)

Schéma experimentálneho merania je uvedená na nasledujúcom obrázku:



Obr. 1 Schéma experimentálneho merania

3.2 Malý zdroj tepla

Pre vykonávanie pokusov bol použitý malý zdroj tepla s diskontinuálnym spaľovaním tuhého paliva v súlade s STN EN 16 510-1 (Bytové spotrebiče na tuhé palivo. Časť 1: Všeobecné požiadavky a skúšobné metódy) – krbové kachle.



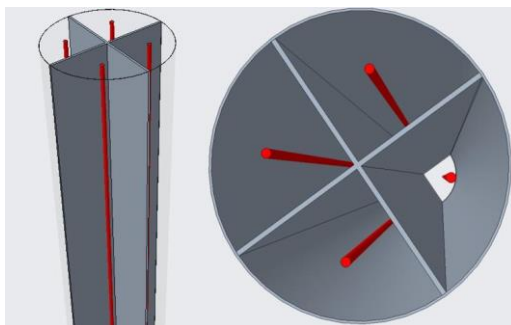
Obr. 2 – zapojenie krbových kachlí pre diskontinuálne spaľovanie tuhého paliva

Vľavo – bez zapojeného elektrostatického odlučovača a katalyzátora

Vpravo – so zapojeným elektrostatickým odlučovačom a katalyzátorom

3.3 Odľučovač TZL

Pre skúmanie sa použil variant, kde odľučovací priestor by sa rozdelil na 4 časti.



Obr. 3 Elektrostatický odľučovač TZL so 4 nabíjacími elektródami – typ zápornej elektródy - drôt

Počiatkové merania boli vykonané s elektrostatickým odľučovačom s drôtovými zápornými elektródami pre ich najvyššiu účinnosť eliminácie TZL. Vzhľadom ku skutočnosti, že drôty boli v spodnej časti uchytené na držiaku z teflónového materiálu, došlo k tepelnému poškodeniu týchto držiakov a tým aj poškodeniu a k znefunkčneniu samotného odľučovača.

Z tohto dôvodu pre ďalšie experimentálne merania bol použitý elektrostatický odľučovač s kovovými hviezdicovými zápornými elektródami, ktoré majú približne o 10-15 % nižšiu účinnosť eliminácie TZL ako elektrostatické odľučovače s drôtovými zápornými elektródami (Ale vzhľadom na kovový charakter konštrukcie elektród a úchytovej sa tento model pre vyššiu tepelnú odolnosť ukázal ako vhodnejší variant).



Obr. 4 Elektrostatický odľučovač TZL so 4 nabíjacími elektródami – typ zápornej elektródy – hviezdicový tvar

3.4 Katalyzátor pre zníženie POPs látok v emisiách, príprava drôteného sita

Pre experiment sa pripravil katalyzátor na nosiči – kanthalový odporový drôt – zloženia Cr 22%, Al 5,8%, Fe zvyšok (pre možnosť ohrevu nosiča jeho zapojením k elektrickému zdroju a vzniknutým odporom by sa vygenerovalo teplo využiteľné na ohrev spalín na požadovanú teplotu). Pre prácu boli pripravené nasledovné kombinácie „katalytických drôtov“ a to:

KOD (kanthalový odporový drôt) – Ni – Pt – Ag;

KOD – Ni – Pd – Ag;

Pre prípravu drôteného sita sa zabezpečil nerezový dierovaný plech triedy 1.4404, z ktorého sa pripravilo „medzikružie“ dierovaného plechu priemeru 150 mm a výšky 80 mm. Na takto pripravené medzikružie z dierovaného plechu bol následne navlečený drôt z materiálu Kanthal, priemeru 0,7 mm, v 3 rôznych úrovniach – vždy posun o 60 ° (prvá úroveň bola v smere 0 ° - 180 °; druhá v smere 60 ° - 240 ° a tretia v smere 120 ° - 300 °).



Obr. 5 Pripravené 3 úrovne sit z drôtu z Kanthalového materiálu

3.5 Galvanické nanášanie prvkov na povrch drôtu

Ako základ pre galvanické nanášanie prvkov na povrch drôtu z Kanthalového materiálu sa použili podmienky získané z dostupnej literatúry. Vybrané podmienky galvanizácie pre jednotlivé prvky sú nasledovné:

Ni povlak [46]

- soľ NiCl (požadovaná konc. Ni v roztoku – cc 80 g Ni/liter roztoku) – 324 g NiCl / 1 liter roztoku
- H_3BO_3 – používa sa ako tlmivý roztok udržiavajúci pH na úrovni cc 3,8 – 40 g H_3BO_3 / 1 liter roztoku
- Nastavený prúd 0,62 až 4,9 A/dm², napätie 3-12 V
- Teplota kúpeľa – cc 55°C

Pt povlak [47]

- soľ PtCl₂ – 53,2 g PtCl₂ / 1 liter roztoku
- 1,3-diaminopropane – 222 g / 1 liter roztoku (pre zvýšenie iónovej sily roztoku)
- K_3PO_4 / K_2HPO_4 – K_3PO_4 – 106g / K_2HPO_4 86,5 g / 1 liter roztoku (ako tlmivý roztok pre úpravu pH na cc 12)
- Nastavený prúd 30 až 50 A/dm², napätie 3-12 V
- Teplota kúpeľa – 40- 65°C

Pd povlak [48]

- soľ PdCl₂ – 12,5 g PdCl₂ / 1 liter roztoku
- soľ NH₄Cl – 12,5 g / 1 liter roztoku (pre zvýšenie iónovej sily roztoku)
- EDTA-2Na (Disodium Ethylenediamine Tetraacetic Acid, tiež označovaný ako chelatón 3) – 110 g / 1 liter roztoku (ako tlmivý roztok pre úpravu pH na cc 5)
- Nastavený prúd 0,62 až 4,9 A/dm², napätie 3-12 V
- Teplota kúpeľa – cc 65°C

Ag povlak [46]

- soľ AgCN (požadovaná konc. Ag v roztoku – cc 40 g Ag/liter roztoku) – 50 g AgCN / 1 liter roztoku
- $Sb_2(SO_4)_3$ – (požadovaná konc. Sb v roztoku – cc 2 g Sb/liter roztoku) cc 8,7 g $Sb_2(SO_4)_3$ / 1 liter roztoku - pre zvýšenie iónovej sily roztoku
- Nastavený prúd 0,5 až 4 A/dm², napätie 3-4 V
- Teplota kúpeľa – cc 18 - 30 °C

Pozn.: Vo všetkých prípadoch „galvanizačného kúpeľa“ bolo po zarobení roztoku potrebné premerať hodnotu pH. V prípade výraznej odchýlky pH od požadovanej hodnoty bolo potrebné upraviť pH (s použitím kyseliny, prípadne roztoku hydroxidu) a následne zmerať pH. V našom prípade nebolo potrebné upravovať pH roztokov

Reálne podmienky pri galvanizácii:

- Roztoky – vo všetkých prípadoch boli navážené a rozpustené soli podľa odporúčaní z literatúry, len v prípade soli PtCl_2 , kde je odporúčané množstvo 53,2 g PtCl_2 na 1 liter vody bolo navážené – vzhľadom na jeho vysokú cenu – len 12,5 g (čo zodpovedá rovnakému množstvu ako pri soli Pd).
- Odporúčané pH bolo v roztokoch dodržané.
- Teplota galvanického kúpeľa (vo všetkých prípadoch bolo v rozpätí 35 – 50 °C).
- Napätie nastavené medzi elektródami bolo 4-6 V (na zdroji bolo nastavené 6 V, ale reálne hodnota sa pohybovala v uvedenom rozpätí).
- Prúd. Na navinutie jednej úrovne sita bolo použité 3 m drôtu o priemeru 0,7 mm, čo zodpovedá 0,0066 m², resp. 0,66 dm² vonkajšej plochy drôtu. Nakoľko na zdroji bolo možné nastaviť max. hodnotu prúdu 2 A (nastavená hodnota bola stabilná v celom priebehu galvanizácie), tak prúdová hustota bola 1,32 A/dm².
- Čas galvanizácie pri jednotlivých prvkoch bol:
 - Ni – 2 min.
 - Pt / Pd – 1 min.
 - Ag – 30 s.



Obr. 6 Galvanizácia drôtu s ohrevom



Obr. 7 Zdroj elektrického napájania pri galvanizácii

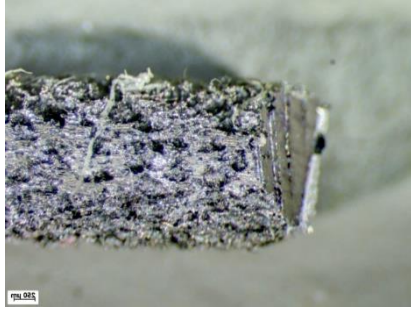
3.6 Kontrola správnosti nanosenia prvkov na povrch drôtu

Po každej galvanizácii (Ni – Pt/Pd/ - Ag) bola zo sita odobratá vzorka drôtu, ktoré bola následne kontrolovaná prístrojovou technikou.

Vizuálna kontrola s využitím optického stereomikroskopu LEICA M205.

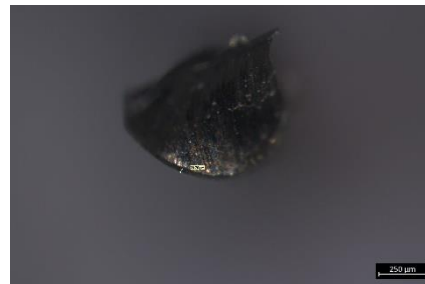
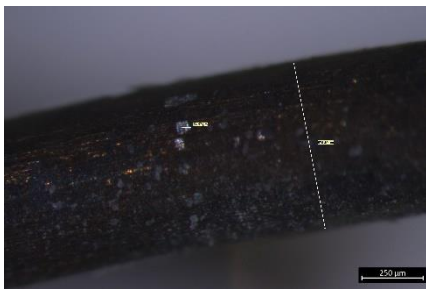
Na obrázku z mikroskopického skúmania je

1. Povrchová vrstva po nanosení Ni – pozdĺžny pohľad – kolmý pohľad



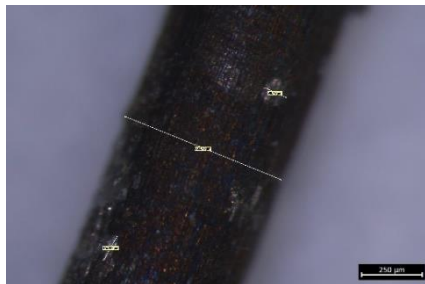
Obr. 8 Mikroskopický pohľad drôtu po nanosení Ni pomocou stereomikroskopu LEICA M205

2. Povrchová vrstva po nanosení Ni-Pd-Ag - pozdĺžny pohľad – kolmý pohľad



Obr. 9 Analýza drôtu s nanosením vrstev Ni-Pd-Ag pomocou SEM/EDX

3. Povrchová vrstva po nanosení Ni-Pt-Ag - pozdĺžny pohľad – kolmý pohľad



Obr. 10 Analýza drôtu s nanosením vrstev Ni-Pt-Ag pomocou SEM/EDX

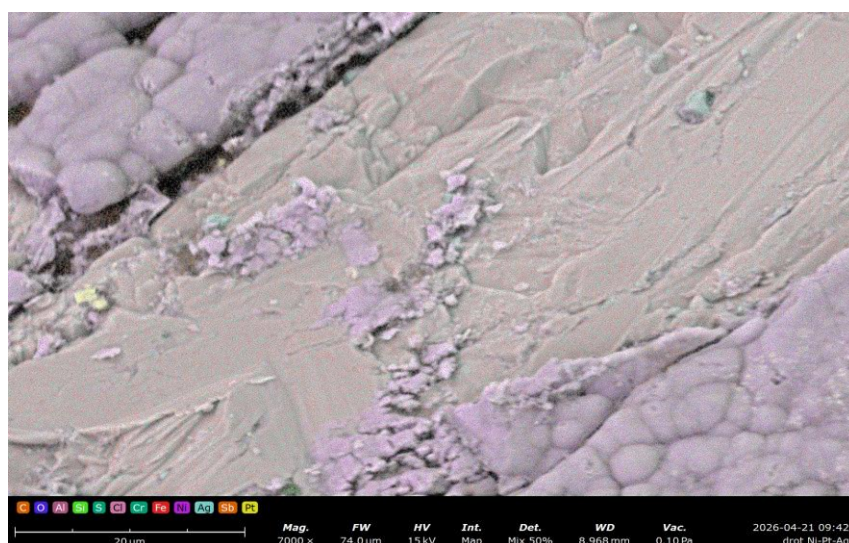
Z dôvodu overenie správnosti nanosenia bola vykonaná aj kontrola s použitím stolného elektrónového mikroskopu SEM/EDX (z angl. Scanning Electron Microscopy combined with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), model Phenom XL G2 od spoločnosti Thermo Scientific.

Skúmaním kontrolnej vzorky drôtu boli získané nasledovné výsledky:

Analýza drôtu Ni-Pt-Ag

- Na obr. 11 je zvýraznené skúmané pásmo, kde sa vykonala mapová analýza. Zároveň je farebne vyznačená prítomnosť jednotlivých prvkov.

Complete map



Obr. 11 Analýza drôtu Ni-Pt-Ag

Základné podmienka nastavenia pri meraní SEM-EDX analýzy:

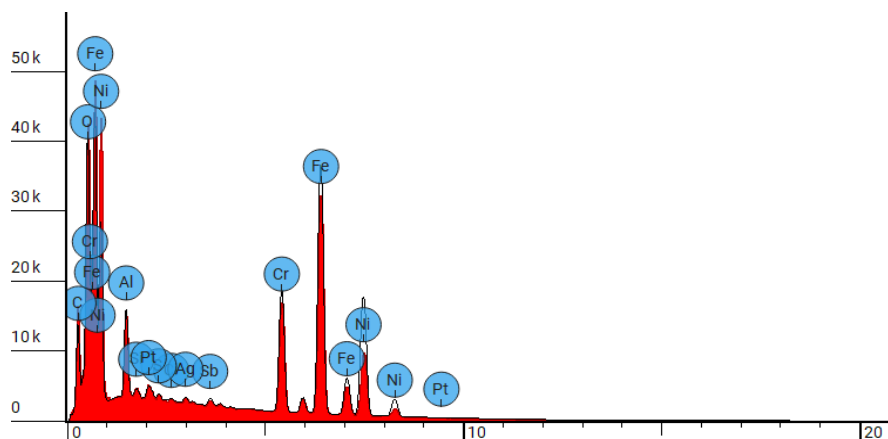
- 7000-násobné zväčšenie,
- šírka zorného poľa 74 μm,
- urýchľovacie napätie elektrónového zväzku - 15 kV
- pracovná vzdialenosti 9,0 mm
- tlak v komore mikroskopu 0,10 Pa

- V tabuľke 1 je sumár zastúpenia jednotlivých prvkov na meranej ploche drôtu

TAB 1 Analýza povrchu drôtu Ni-Pt-Ag – chemická analýza

	Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
	6	C	Carbon	18.704	5.611
	8	O	Oxygen	17.549	7.014
	13	Al	Aluminum	4.462	3.006
	14	Si	Silicon	0.286	0.200
	16	S	Sulfur	0.250	0.200
	17	Cl	Chlorine	0.113	0.100
	24	Cr	Chromium	8.562	11.122
	26	Fe	Iron	29.878	41.683
	28	Ni	Nickel	19.479	28.557
	47	Ag	Silver	0.260	0.701
	51	Sb	Antimony	0.231	0.701
	78	Pt	Platinum	0.226	1.102

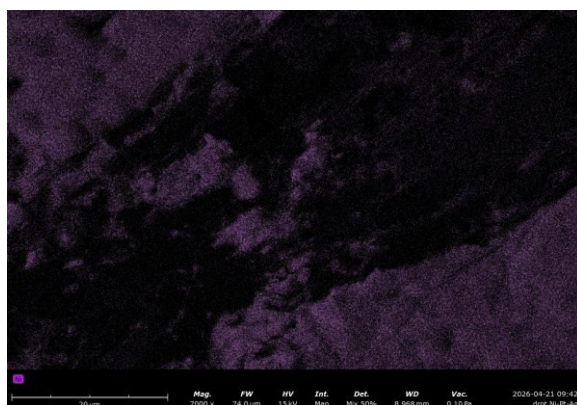
- V grafe 1 je spektrum zastúpenia jednotlivých prvkov chemickej analýzy



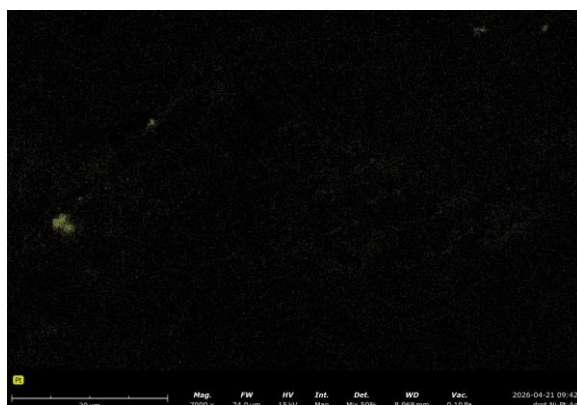
Graf 1 – Analýza drôtu Ni-Pt-Ag - spektrum zastúpenia jednotlivých prvkov chemickej analýzy

- V nasledujúcich obrázkoch sú znázornené miesta detegovania jednotlivých prvkov:

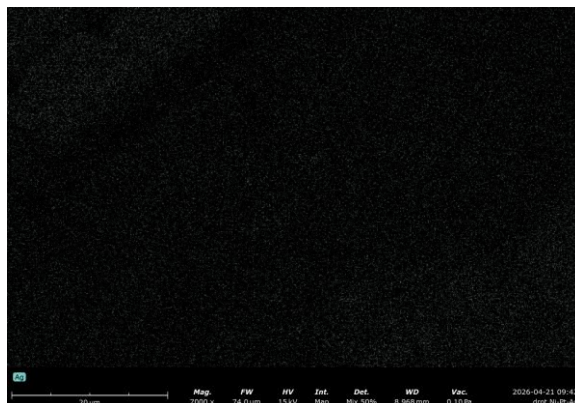
Obr. 12 Analýza drôtu Ni-Pt-Ag - Zastúpenie niklu



Obr. 13 Analýza drôtu Ni-Pt-Ag - Zastúpenie platiny



Obr. 14 Analýza drôtu Ni-Pt-Ag - Zastúpenie striebra



Zhrnutie vyhodnotenia po galvanickom pokovovaní drôtu prvkami Ni-Pt-Ag.

Menšie zastúpenie (oproti očakávanému) platiny na povrchu drôtu bolo pravdepodobne spôsobené tým, že bol nastavený nižší prúd počas galvanizácie (literatúrou odporúčaná hodnota prúdovej hustoty bola 30-50 A/dm², mne sa podarilo nastaviť na max. hodnotu 1,32 A/dm²). V tomto smere to bolo obmedzené možnosťami použitého zdroja elektrického prúdu a napätia.

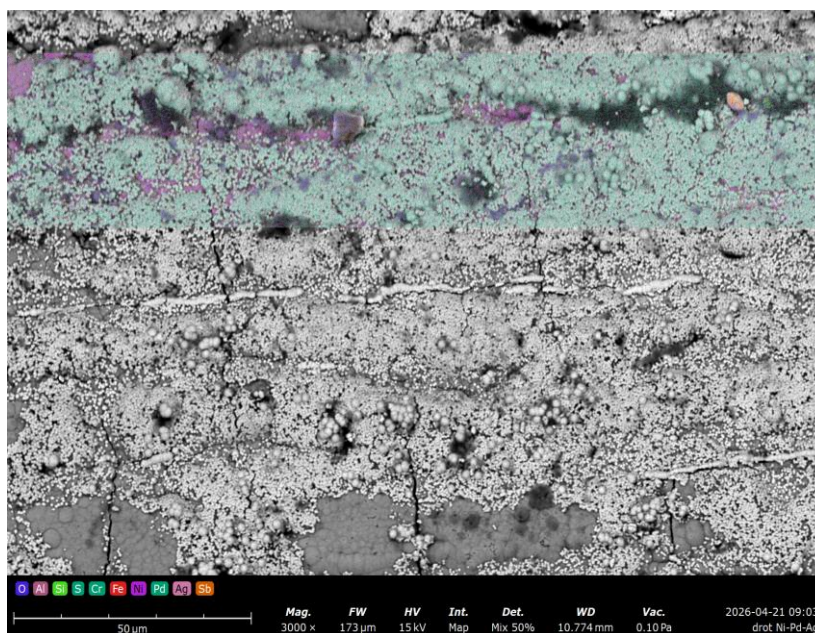
Prvky ako železo, chróm, hliník sú zastúpené v kanthalovom drôte a ostatné prvky pravdepodobne pochádzajú z látok, ktoré boli súčasťou galvanizačných roztokov v jednotlivých galvanizačných procesoch.

Analýza drôtu Ni-Pd-Ag

Rovnakým spôsobom ako pri vyhodnotení galvanického pokovovania drôtu Ni-Pt-Ag sa postupovalo aj pri analýze drôtu s Ni-Pd-Ag povlakom.

- Na obr. 15 je zvýraznené skúmané pásmo, kde sa vykonala mapová analýza. Zároveň je farebne vyznačená prítomnosť jednotlivých prvkov.

Complete map



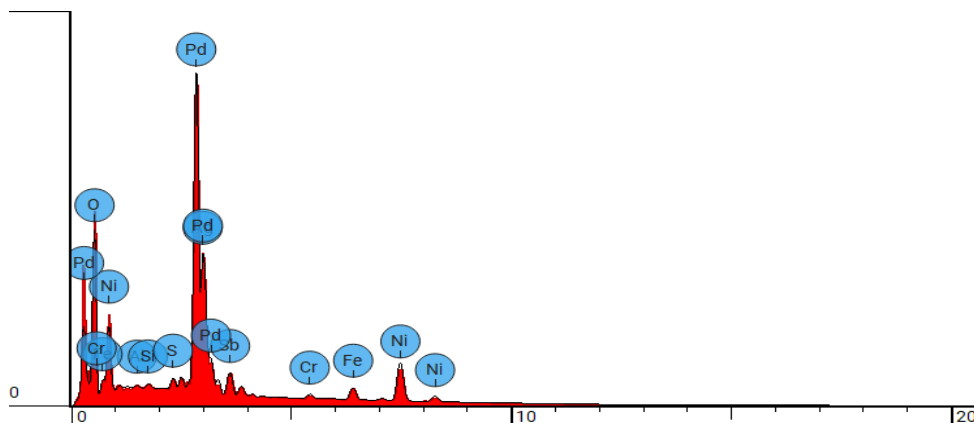
Obr. 15 Analýza drôtu Ni-Pd-Ag

- V tabuľke 2 je sumár zastúpenia jednotlivých prvkov na meranej ploche drôtu

TAB 2 Analýza povrchu drôtu Ni-Pd-Ag – chemická analýza

	Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
	8	O	Oxygen	58.306	20.400
	13	Al	Aluminum	0.170	0.100
	14	Si	Silicon	0.326	0.200
	16	S	Sulfur	0.856	0.600
	24	Cr	Chromium	0.616	0.700
	26	Fe	Iron	2.784	3.400
	28	Ni	Nickel	11.376	14.600
	46	Pd	Palladium	23.510	54.700
	47	Ag	Silver	0.593	1.400
	51	Sb	Antimony	1.465	3.900

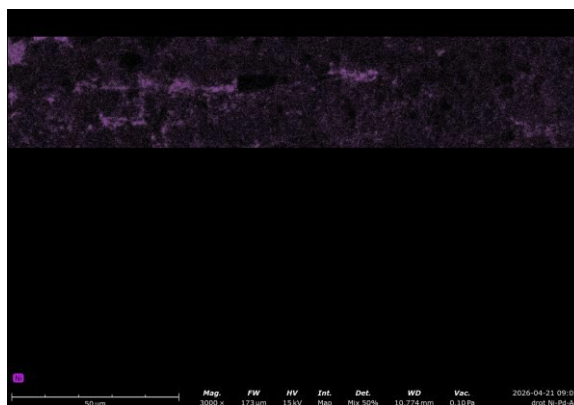
- V nasledujúcom grafe 2 je spektrum zastúpenia jednotlivých prvkov



Graf 2 – Analýza drôtu Ni-Pd-Ag - spektrum zastúpenia jednotlivých prvkov chemickej analýzy

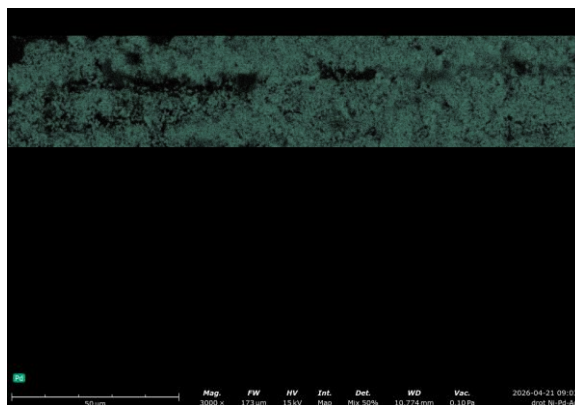
- V nasledujúcich obrázkoch sú znázornené miesta detegovania jednotlivých prvkov:

Zastúpenie niklu



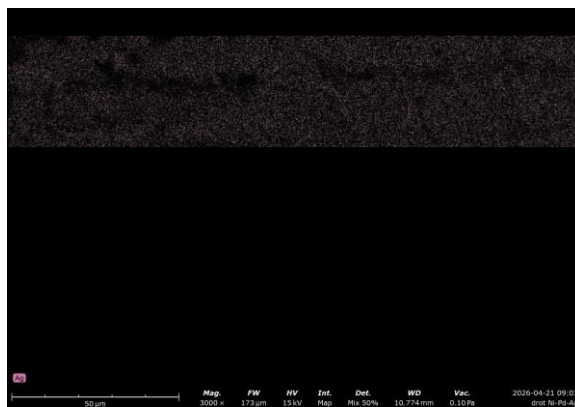
Obr. 19 Analýza drôtu Ni-Pd-Ag - Zastúpenie niklu

Zastúpenie paládia



Obr. 20 Analýza drôtu Ni-Pd-Ag - Zastúpenie paládia

Zastúpenie striebra



Obr. 21 Analýza drôtu Ni-Pd-Ag - Zastúpenie striebra

Zhrnutie vyhodnotenia po galvanickom pokovovaní drôtu prvkami Ni-Pd-Ag.

Zastúpenie a obsah záujmových prvkov (Ni-Pd-Ag) hodnotím pozitívne, v zmysle počiatočných požiadaviek na zastúpenie jednotlivých prvkov. Podmienky galvanizácie pre tieto prvky boli nastavené dobre.

Prvky ako železo, chróm, hliník sú zastúpené v kanthalovom drôte a ostatné prvky pravdepodobne pochádzajú z látok, ktoré boli súčasťou galvanizačných roztokov v jednotlivých galvanizačných procesoch.

3.7 Vetva na meranie plynných emisií

V úseku merania spalín sa zaznamenávali nasledovné merania: ťah komína, komínová teplota (t_k), podiely jednotlivých zložiek v spalínach, ako oxid uhličitý (CO_2), kyslík (O_2), oxid uhoľnatý (CO), oxid dusnatý (NO) a ostatné NO_x a taktiež sa odoberala vzorka na meranie tuhých znečisťujúcich látok.

Všetky nepretržite merané veličiny boli určované v časových intervaloch maximálne 20 s a boli zaznamenávané ako stredné hodnoty v časovom intervale maximálne 1 minúty. Trvanie skúšky pri meraní bolo pri stanovenom palive určené na 3 h.. Schéma meracieho úseku spalín je zobrazená na obr. 22.



Obr. 22 Schéma meracieho úseku spalín

Stanovenie by sa vykonávalo analyzátorom spalín ABB AO 2020 (Obr. 23).

Zariadenie zaznamenáva produkciu emisií v jednotkách ppm (Parts Per Million). Pri vyhodnocovaní sledovaných parametrov boli koncentrácie na mg.m^{-3} .

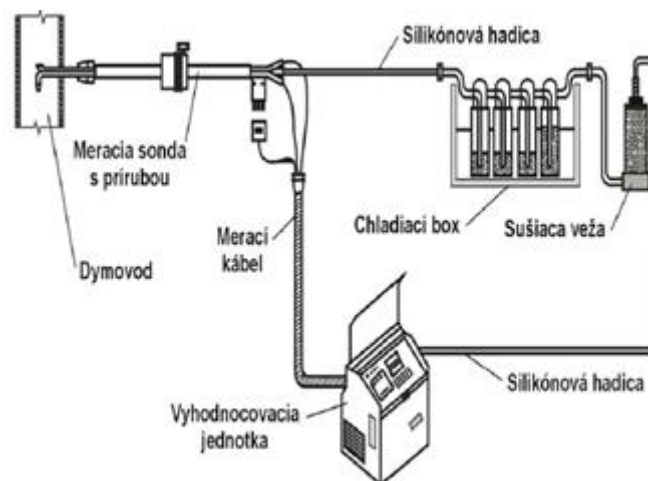
Konštantný kominový ťah bol zabezpečený ventilátorom pre odvod spalín, ktorého otáčky boli regulované frekvenčným meničom. Ťah komína bol nastavený na $12 \pm 2 \text{ Pa}$.



Obr. 23 Analyzátor plynných emisií

3.8 Vetva na meranie tuhých znečisťujúcich látok a Pitotovej trubice

Množstvo TZL bude stanovované pomocou gravimetrickej metódy. Gravimetrická metóda je manuálna jednorazová metóda s odberom vzorky sondou z prúdiaceho plynu. Je založená na stanovení strednej koncentrácie častíc odberom z viacerých bodov prierezu merania a jeho následným gravimetrickým vyhodnotením. Tuhé prímеси sú odlučované spravidla externým filtrom.



Obr. 24 Princíp odberu TZL zo spalín

Meranie produkcie TZL sa vykonávalo analyzátorom TECORA s trojstupňovým separačným impaktorom ISOSTACK (obr. 25), čo je kompaktný sampler na zabezpečenie automatických izokinetických meraní nízkych, stredných a vysokých koncentrácií tuhých látok podľa STN EN 13284-1 a STN ISO 9096. Počas merania TZL sa, vďaka použitiu trojstupňového separačného impaktoru, stanovovalo rozloženie veľkosti častíc - nad $10\ \mu\text{m}$, do $10\ \mu\text{m}$ (PM 10) a do $2,5\ \mu\text{m}$ (PM 2,5). Izokinetická podmienka odberu spalín bola zabezpečená reguláciou odsávaného prietoku na základe hodnôt rýchlosti spalín v dymovode meranej Pitotovou trubicou, ktorej presnosť merania má značný vplyv na presnosť merania TZL.



Obr. 25 Trojstupňový separačný impaktor

3.9 Odber spalín pre stanovenie PAU

Odber spalín pre stanovenie vybraných 4 PAU látok a základného dioxínu a furánu (viď TAB 3) sa vykonávalo pomocou odberovej sondy pri meraní tuhých znečisťujúcich látok pomocou Pitotovej trubice – viac v kapitole 3.8.

TAB 3 Zoznam vybraných základných látok sledovaných v emisiách spalín

skupina látok	názov látky
furány	dibenzofurán
dioxíny	dibenzodioxín
PAU (PAH)	benzo(b)fluorante
PAU (PAH)	benzo(k)fluorante
PAU (PAH)	benzo(a)pyrén
PAU (PAH)	indenol(1,2,3-cd)pyrén

3.10 Modelovanie fyzikálnych parametrov v spalínovode a návrh riešenia teplotného toku spalín

Predpokladá sa, že optimálna teplota pre správnu účinnosť katalyzátora v reakčnom priestore je v rozpätí 250 - 280 °C (doterajšie vedecké práce s využitím katalyzátorov na báze Pt, Pd, je potrebné tento priestor vhodným spôsobom udržiavať pri podobnej teplote. Navyše v literatúre [37] sa uvádza teplota, pri ktorej dochádza k rekryštalizácii Pt, resp. Pd katalyzátora na úrovni cc 450-500 °C.

Z dôvodu potreby zistenia reálnej teploty v priestore katalyzátora pri zvolenej palivovej zmesi a danej experimentálnej zostavy merania, bolo k samotnému meraniu emisií pri spaľovaní paliva zapojený aj termočlánok v priestore tesne pred (v smere prúdenia spalín) priestor katalyzátora.

Približne 20 až 40 min. od začatia merania (zapálenia paliva a začatia merania) bola nameraná teplota v priestore katalyzátora v rozsahu 350 – 387 °C.

Zistenia aktuálnej situácie teplôt v prípade meraní (max. teplota cc 387 °C v oblasti katalyzátora, ktorý sa nachádzal tesne za elektrostatickým odlučovačom) viedli k potvrdeniu hlavnej príčiny slabej funkčnosti odlučovača a tým pádom aj „obaľovaniu“ drôtu s katalyzátorom sadzami, čo v konečnom dôsledku viedlo k zníženiu účinnosti katalytickej reakcie pri eliminácii CO, NO_x a sledovaných POPs látok.

Na základe získaných údajov z meraní boli vykonané optimalizácie z dôvodu ochladenia spalín pred vstupom do elektrostatického odlučovača a následne ohriatia spalín pred vstupom do priestoru, kde bol umiestnený držiak s 3 úrovňami sít s katalyticky aktívnym prvkom. Ochladenie bolo nastavené prívodom riediaceho vzduchu o teplote 20 °C (teplota okolitého prostredia) a ohrev bol počítaný s prívodom riediaceho vzduchu ohriateho na 500 °C.

Pre modelovanie teplotného toku spalín sa využil matematický model s použitím SW Fluent.

Matematické modelovanie fyzikálnych javov je úzko spojené s modelovaním určitej formy pohybu matematickými prostriedkami. Pohyb tekutín súvisí s riešením najrôznejších problémov pre daný fyzikálny model:

- laminárne a turbulentné prúdenie v geometricky jednoduchých a zložitých sústavách
- stlačiteľné a nestlačiteľné prúdenie

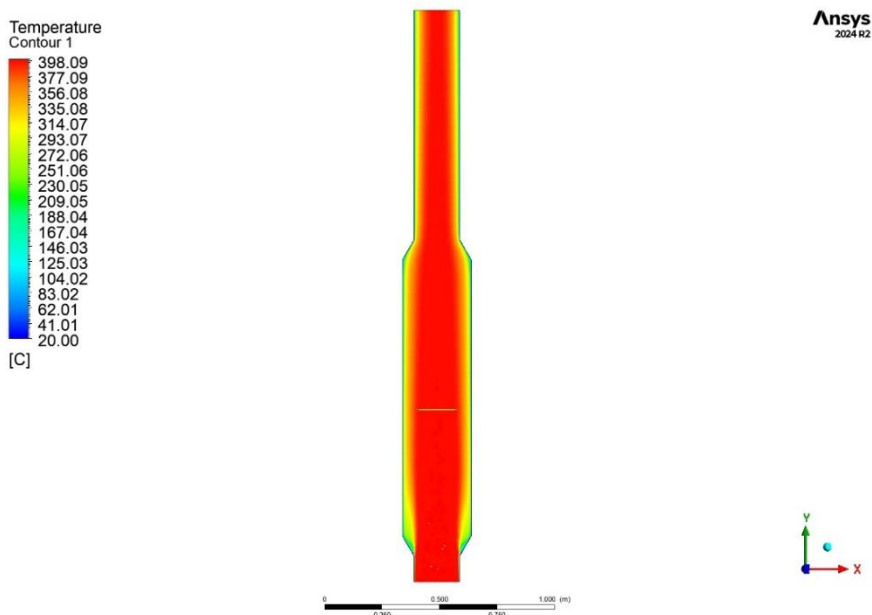
- stacionárne, nestacionárne a prechodové prúdenie
- prenos tepla, prirodzená a zmiešaná konvekcia, radiácia
- viac fázové prúdenie, prúdenie s voľnou hladinou, prúdenie s pevnými časticami
- horenie a chemické reakcie, atď.

Matematický model spočíva v definícii rovníc, ktoré popisujú vyššie uvedené deje. Vzhľadom k tomu, že sa jedná o deje rovinné dvojrozmerné, osovo symetrické, príp. všeobecne trojrozmerné a časovo závislé, ktoré sú popísané sústavou parciálnych diferenciálnych rovníc, je potrebné ich riešiť matematickými modelmi. Ich využívanie je podmienené rozšírenými vedomosťami z oblasti prúdenia a turbulencie tekutín, matematických metód a výpočtovej techniky. K riešeniu vyššie popísaných dejov je možné využiť aj komerčne dostupné programové systémy, ako napr. Fluent. Úlohou užívateľa je výber správneho výpočtového modelu. Pre takýto model je potom potrebné nájsť a vložiť všetky vstupné údaje v platných normách, vstupné dáta pre program, ktorý je možné riešiť daný výpočtový model, vykonať riešenie v termináli, správne interpretovať výsledky pre ďalšie použitie a vo všetkých fázach vykonávať účinné kontroly všetkých vstupov a výstupov. Užívateľ musí začleniť všetky informácie medzi údaje geometrické (dvoj-, trojrozmerné útvary, topológia), údaje o pôsobení vonkajších síl a fyzikálne údaje (informácie o prúdiacom médiu, jeho fyzikálnych vlastnostiach).

V prípade programu Fluent je potrebné vedieť, s akými tvarmi konečných objemov sa bude pracovať a z toho vyplýva voľba hustoty siete, akú aproximačnú schému bude vhodné použiť, v prípade dynamiky je potrebné mať predstavu o charaktere časovej závislosti jednotlivých veličín a z toho vyplývajúca veľkosť časového kroku a pod.

Dôležitou súčasťou práce s programom je následné vyhodnotenie výsledkov. V tomto prípade je optimálne mať k dispozícii aspoň orientačné hodnoty počítaných veličín, ideálne ich porovnanie s výsledkami získanými experimentom.

Pri návrhu modelu – geometrie – sa vychádzalo z reálneho stavu pri meraní. Priemer spalínovodu bol definovaný na 200 mm. Najvyššie nameraná teplota na konci elektrostatického odlučovača bola 387 °C, rýchlosť prúdenia spalín 1,5 m/s .



Obr. 26 Teplotný priebeh v elektrostatickom odlučovači (rozšírená časť) a v spalínovode pri reálnych meraniach

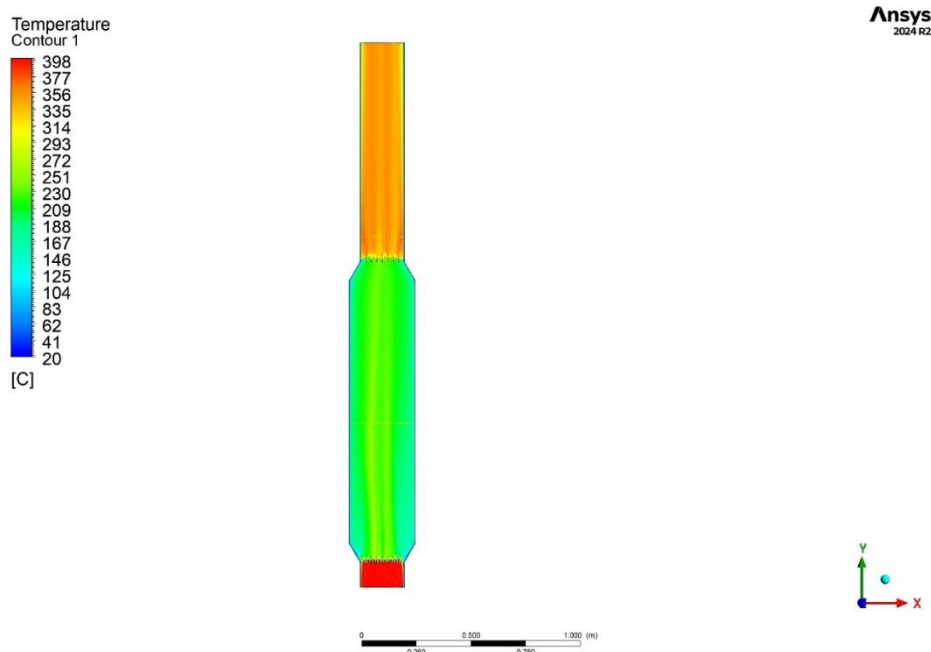
Pri takto nastavených podmienkach bola určená teplota v mieste prechodu medzi malým tepelným zdrojom a elektrostatickým odlučovačom (začiatok tepelného toku, spodná časť obrázku) na hodnotu 400 °C.

Po zistení reálneho teplotného priebehu, resp. hodnoty teploty spalín vstupujúcich do elektrostatického odlučovača boli postupne zisťované podmienky, pri ktorých by sa teplota spalín vstupujúcich do elektrostatického odlučovača znížila na 180 °C a následne po opustení odlučovača a pred vstupom do priestoru so sitami s katalyticky aktívnym prvkom by sa teplota spalín ohrala na teplotu cc 280 °C. Teplotný priebeh pri navrhnutom riešení

- ochladenie spalín prívodom riediaceho vzduchu o teplote 20°C (teplota okolitého prostredia)
 - rýchlosť prúdenia riediaceho vzduchu bola vypočítaná na 7 m/s
 - vnútorný priemer otvorov prívodných rúr bol nastavený na 5 mm, pričom súčet všetkých otvorov s prívodom vzduchu predstavoval 17,5 % z celkovej plochy prierezu spalínovodu (t.j. 200 mm)
 - požadovaná teplota cc 180 °C
- následný ohrev spalín prívodom riediaceho vzduchu o teplote 500°C
 - rýchlosť prúdenia riediaceho vzduchu bola vypočítaná na 15 m/s
 - vnútorný priemer otvorov prívodných rúr bol nastavený na 5 mm, pričom súčet všetkých otvorov s prívodom vzduchu predstavoval 17,5 % z celkovej plochy prierezu spalínovodu (t.j. 200 mm)
 - požadovaná teplota cc 280 °C

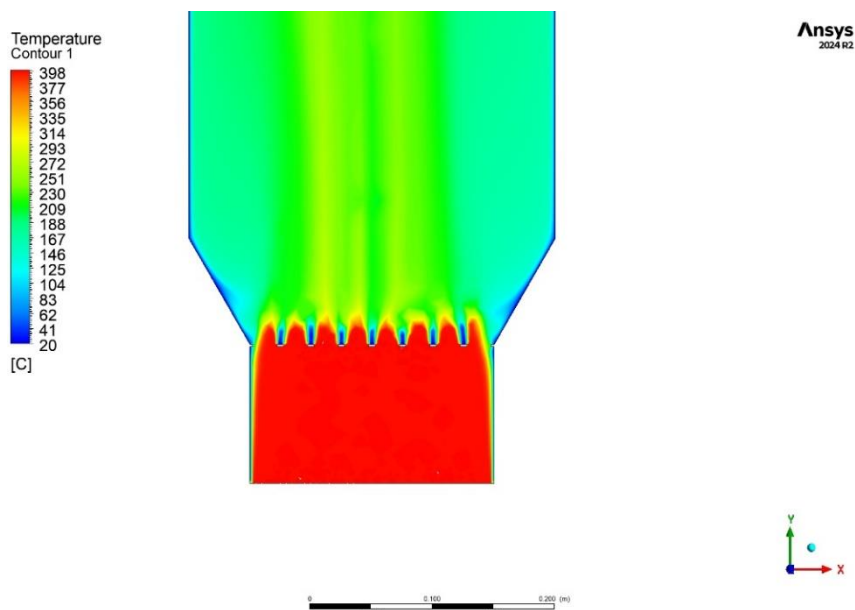
Na obrázkoch nižšie sú teplotné priebehy :

- ochladenia spalín na vstupe do elektrostatického odlučovača a následný ohrev na výstupe z elektrostatického odlučovača



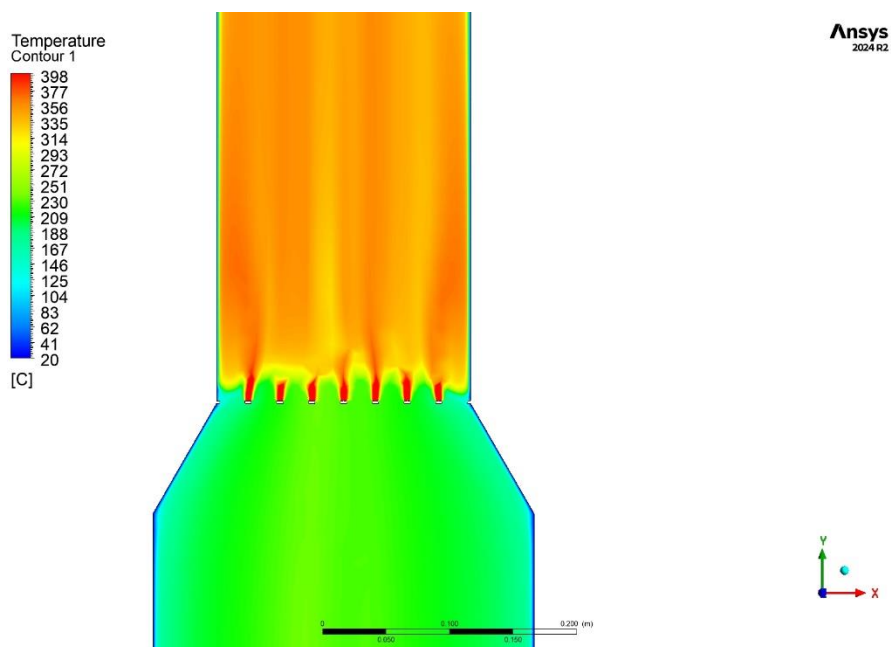
Obr. 27 Teplotný priebeh v elektrostatickom odlučovači (rozšírená časť) a v spalínovode pri simulácii ochladenia a ohriatia spalín

- detail teplotného toku pri ochladení spalín na vstupe do elektrostatického odlučovača prívodom riediaceho vzduchu



Obr. 28 Detail teplotného toku pri ochladení spalín na vstupe do elektrostatického odlučovača prívodom riediaceho vzduchu

- detail teplotného toku pri ohreve na výstupe z elektrostatického odlučovača prívodom zohriateho riediaceho vzduchu



Obr. 31 Detail teplotného toku pri ohreve na výstupe z elektrostatického odlučovača prívodom zohriateho riediaceho vzduchu

4 Praktická časť práce - Realizácia experimentálneho merania a vyhodnotenie nameraných dát

4.1 Použité palivo a jeho vlastnosti

Pre realizáciu pokusov sa vybrala palivová zmes, ktorá by reprezentovala „nečistú“ zmes, občasne používanú v domácnostiach v niektorých lokalitách Slovenska. Ďalším kritériom pre výber jednotlivých častí paliva bolo aj to, aby bolo zabezpečené dostatočné množstvo jednotlivých zložiek paliva pre reprodukovateľné merania. Vybraná reprezentačná zmes mala nasledovné zloženie:

Zloženie paliva:		5 kg (1 horenie)
- drevo (pelety, smrek)	- 30% hm.	1,5 kg
- hnedé uhlie	- 40% hm.	2,0 kg
- laminátová podlaha	- 10% hm.	0,5 kg
- drevotrieska	- 10% hm.	0,5 kg
- adsorbér (pre olej)	- 5% hm.	0,25 kg
- motor. olej (použitý)	- 3% hm.	0,15 kg/200 mL
- kartónový papier	- 2% hm.	0,1 kg

Pozn.: Ako adsorbér bola použitá jednorazová detská plienka s anatomickým absorpčným jadrom. Pre každý pokus (pre 200 mL oleja) boli použité 2 ks plienok.

4.2 Termogravimetrická analýza palív (TGA)

TGA analýzou sa meriame zmenu hmotnosti meranej vzorky v závislosti od zmeny teploty. Touto metódou sa stanovuje obsah prchavých látok, vlhkosť paliva, obsah popola a pevný uhlík. Pre stanovenie vyššie uvedených parametrov paliva bol použitý termogravimetrický analyzátor LECO TGA 701.

Analýze boli podrobené všetky vstupné materiály. Z každého materiálu boli analyzované tri vzorky. Výsledky merania sú uvedené v TAB 8. Vzhľadom na to, že TGA analýza je určená na meranie tuhých častíc, nebolo možné touto metódou merať vlastnosti motorového oleja, a preto nie je uvedený vo výsledných údajoch.

TAB 4 – Analýza paliva - Výsledky merania TGA

Meraná vzorka	prchavé látky %	popol %	vlhkosť %	pevný uhlík %
pelety smrek	77,35 ± 1,61	0,51 ± 0,09	4,61 ± 0,22	17,53 ± 1,07
hnedé uhlie	47,88 ± 0,87	6,82 ± 0,10	2,81 ± 0,08	42,49 ± 1,11
laminátové parkety	75,14 ± 0,55	1,12 ± 0,07	3,64 ± 0,12	20,10 ± 0,48
drevotriesková doska	79,21 ± 0,91	0,98 ± 0,08	3,71 ± 0,13	16,10 ± 0,45
kartónový papier	67,82 ± 0,36	26,97 ± 0,27	2,75 ± 0,07	2,46 ± 0,24
Olej	nemerané			
Adsorbér	nemerané			

4.3 Spalné teplo a výhrevnosť palív

Pre stanovenie spálneho tepla použitý kalorimeter LECO AC 500. Pre vyhodnotenie spálneho tepla jednotlivých vzoriek bol použitý priemer z 3 meraní. Pri každom meraní boli navážené $1,0 \pm 0,15$ g vzorky. Výhrevnosť materiálov bola vypočítaná na základe výsledkov spálneho tepla. Výsledné hodnoty boli prepočítané na jednotky MJ·kg⁻¹.

Hodnoty výhrevnosti materiálov sú uvedené v tab. 5.

TAB 5 Hodnoty spálneho tepla a výhrevnosti jednotlivých surovín paliva

Meraná vzorka	Spalné teplo Q _s (MJ/kg)	Výhrevnosť Q _i (MJ/kg)	Zastúpenie v palive hm. zlomok
pelety smrek	17,44 ± 1,85	16,05	0,3
hnedé uhlie	17,59 ± 2,22	16,60	0,4
laminátové parkety	17,89 ± 2,10	16,47	0,1
drevotriesková doska	15,89 ± 1,40	14,74	0,1
kartónový papier	12,19 ± 0,88	10,95	0,02
Olej	nemerané (tabuľková hodnota cc 44 MJ/kg)	38,38	0,03
adsorbér	nemerané (odhad na základe zloženia cc 18-20 MJ/kg)		0,05

Pozn.: Hodnoty vlhkosti materiálov boli prevzaté z TGA analýzy a obsah vodíka bol určený pomocou CHN analýzy.

Výhrevnosť motorového oleja nemohla byť presne stanovená pre jeho nevhodné použitie vo viacerých analyzačných prístrojoch. Pre celkový výpočet výhrevnosti celej zmesi bola uvažovaná hodnota spálneho tepla 44 MJ/kg (v tabuľkách sa najčastejšie uvádzajú hodnoty od 42 – 45 MJ/kg). V prípade adsorbéra sa spálne teplo určilo na základe zloženia v rozsahu 18-20 MJ/kg. Výslednú hodnotu výhrevnosti zmesi použitého paliva možno očakávať na hodnote cc 16,9 MJ/kg.

4.4 Elementárna analýza palív (CHN a S)

Pre potreby zistenia podrobnejších informácií k vstupným vzorkám (aj pre účely výpočtu spálneho tepla a výhrevnosti) boli vzorky analyzované pomocou CHN analyzátora (pre stanovenie prvkov C, H, N) a RTG fluorescenčnej spektrometrie s energiovo-disperzným spektrometrom (EDXRF) s využitím prístrojovej techniky LECO CHN628 (pre analýzu C, H, N) a Thermo ARL QuantX.

Výsledky prvkovej analýzy sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke:

TAB 6 Obsah CHNS vo vzorkách paliva

Meraná vzorka	Obsah C %	Obsah H %	Obsah N %	Obsah S %
pelety smrek	51,12	5,84	0,27	0,018
hnedé uhlie	62,21	4,27	0,81	1,610
laminátové parkety	52,29	6,12	3,66	0,013
drevotriesková doska	49,74	4,87	3,74	0,015
kartónový papier	41,70	5,38	0,31	0,089
olej	Nemerané			
adsorbér	Nemerané			

4.5 Meranie plynných emisií

Plynné emisie boli súčasne zaznamenávané počas 180 minútových meraní tuhých znečisťujúcich látok zariadením ABB AO2020, ktoré meralo emisie v jednotkách ppm. Namerané hodnoty koncentrácie jednotlivých látok v ppn boli prepočítané na $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Počas meraní boli zaznamenávané koncentrácie emisií CO a NOx. V tab. 7 sú uvedené výsledky meraní plynných emisií bez použitia čistiacich prvkov a s ich použitím.

TAB 7 Výsledky meraní plynných emisií bez použitia čistiacich prvkov a s ich použitím

		CO _{13%}	NO _{13%}
	číslo merania	$Y_{(13\% \text{ O}_2)} / \text{CO}_{13\%}$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$Y_{(13\% \text{ O}_2)} / \text{NO}_{13\%}$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Emisie bez použitia EO a katalyzátora	1	12051,64	202,92
	2	9966,79	258,83
	priemer	11009,21	230,87
Účinnosť katalyzátora			
EO + Pt kat		7209,76	199,09
EO + Pd kat		8814,53	208,08
Pt kat (%)		34,51	13,77
Pd kat (%)		19,93	9,87

Z výsledkov vyplýva, že emisie CO13% v prípade použitia zariadení na dočistenie spalín s použitím sita s naneseným Pt katalyzátorom dosahuje o takmer 34,5 % nižšie koncentrácie CO v emisiách ako bez použitia prvkov na dočisťovanie. V prípade použitia tej istej zostavy s použitím drôteného sita s naneseným katalyticky aktívnym prvkom Pd bolo dosiahnutá znížená koncentrácia CO v emisiách o približne 20 % ako bez použitia prvkov na dočisťovanie. V prípade sledovania emisií NOx13% bola zaznamenaná minimálna zmena a to o približne 10 %.

Nízka účinnosť dočistenia spalín, hlavne pri sledovaní CO bola spôsobená hlavne zníženou účinnosťou elektrostatického odlučovača. Vzhľadom na konštrukciu meracieho systému (zdroj tepla – EO s katalyzátorom – spalínovod s meracími sondami), a to, že elektrostatický odlučovač s katalyzátorom bol umiestnený blízko horiaceho paliva. Pri viacnásobnom meraní dochádzalo k zvýšeným tepelným účinkom na odlučovač, čo malo v konečnom dôsledku za následok „obalenie“ povrchu katalyzátora.



Obr. 32 Porovnanie sit – vľavo nepoužitý, vpravo po viacnásobnom meraní

Z výsledkov merania možno vyvodiť, že v prípade prvých meraní s použitím obidvoch katalyzátorov (keď bol ešte EO málo ovplyvňovaný tepelným účinkom horenia paliva), obsah CO v emisiách bol znižovaný. V prípade druhého merania – keď sa len doplnilo palivo a dočisťovacia zostava bola bez zásahu (t.j. EO sa neopravoval, katalyzátor sa povrchovo nečistil) už účinok dočisťovacej zostavy nebol viditeľný. Z tohto dôvodu sa do vyhodnocovania uvádzali len výsledky z meraní, kde sa meralo samostatne len jedno meranie.

Namerané hodnoty plyných emisií boli taktiež porovnávané s referenčnými hodnotami emisných hodnôt podľa Ecodesign requirements, časť 2. Specific codesign requirements for emissions nariadenia Commission Regulation (EU) 2015/1185, kde pre krbové kachle / uzavretá krbová vložka na kusové drevo sú stanovené limity pre $\text{CO} \leq 1\,500 \text{ mg/m}^3$ a pre $\text{NO}_x \leq 200 \text{ mg/m}^3$ ako NO_2 . Hlavnou príčinou výrazného prekročenia uvedených limitov pri meraní je spaľovanie nekvalitného paliva, ktoré nespĺňa požiadavky podľa normy STN EN ISO 17225-2.

4.6 Meranie PAU látok (Polycyklické Aromatické Uhl'ovodíky)

Redukcia rizikových faktorov zo spaľovania je definovaná národnou legislatívou (Zákon 146/2023 o ochrane ovzdušia), pričom v práci sa zvolili pre sledovanie a elimináciu základné látky uvedené v Tab. 8. Všetky látky uvedené v tabuľke 12 patria do skupiny POPs látok. Sledované látky boli stanovené z filtrov, ktoré boli zachytávané počas 3 hodinových meraní zariadením Tecora Isostac Basic pri meraniach tuhých častíc bez použitia čistiacich prvkov a s použitím odlučovača a katalyzátora ako čistiace prvky.

TAB 8 – Zoznam sledovaných látok

skupina látok	názov látky
furány	dibenzofurán
dioxíny	dibenzodioxín
PAU (PAH)	benzo(b)fluorante
PAU (PAH)	benzo(k)fluorante
PAU (PAH)	benzo(a)pyrén
PAU (PAH)	indenol(1,2,3-cd)pyrén

Po úprave vzorky bol extrakt analyzovaný pomocou techniky GC/MS (plynová chromatografia s hmotnostne spektrometrickým detektorom) na zariadení Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Vyhodnotením analýz z plynovej chromatografie v prípade 3 vzoriek filtrov získaných pri spaľovaní paliva bez použitia elektrostatického odlučovača a katalyzátora, 3 vzoriek popola a 2 vzoriek filtrov s použitím EO a katalyzátora (1 x s Pt a 1 x s Pd) a boli negatívne výsledky vo všetkých prípadoch.

Z dôvodu negatívnych výsledkov prvých meraní bolo pristúpené aj k využitiu techniky HPLC/DAD (z angl. High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection - Vysokoúčinná kvapalinová chromatografia s detektorom s diódovým polom v UV/VIS oblasti). Príprava vzorky bola vykonaná extrakciou (použité extrakčné činidlo n-hexán:acetón 1:1) s pomocou Soxhlet extrakčnej aparatury (po dobu 8 hod.). Takto pripravený extrakt s rozpúšťadlom bol prefiltrovaný a následne analyzovaný pomocou HPLC systému.

Uvedeným postupom (Soxhlet extrakcia, zakoncentrovanie, filtrácia a HPLC/DAD analýza) bolo celkovo analyzovaných 3 filtre z meraní bez použitia EO a katalyzátora, 3 vzorky popola a 2 vzorky filtrov s použitím EO a katalyzátora (1 x s Pt a 1 x s Pd). Vo všetkých prípadoch boli výsledky analýz negatívne na zistenie prítomnosti sledovaných látok

- Negatívny výsledok mohol byť, ako v prípade merania technikou GC/MS, spôsobený nasledujúcimi faktormi:
- koncentrácia sledovaných látok vo vzorkách filtrov mohla byť nižšia ako bola detekčná schopnosť našej meracej zostavy,
- použitá nedostatočná technika prípravy vzorky – extrakcia.
- produkcia sledovaných látok v spaliniach, a následne zachytených na odberom filtri, bola naozaj veľmi nízka

5 Analýza a technicko – ekonomické vyhodnotenie výsledkov

V priebehu experimentálnych meraní, ako bol aj uvádzané v prechádzajúcich kapitolách, dochádzalo k postupnému zanášaniu sita s katalyticky aktívnym prvkom. Toto malo za následok výrazne zníženú účinnosť eliminácie sledovaných ukazovateľov - hlavne zníženie koncentrácie obsah CO, NOx a 6 látok z POPs skupiny látok. Pri meraní hodnôt CO bolo pozorované zníženie na úrovni cc 35 %, resp. 20 % (pri použití dočist'ovacieho zariadenia s Pt, resp. Pd ako katalyzátora). V prípade vyhodnotenia nameraných hodnôt koncentrácie NOx nebola zistená relevantná zmena.

Hlavnou príčinou tohto zanášania bola znížená účinnosť (až jeho znefunkčnenie) elektrostatického odlučovača z dôsledku vysokej tepelnej záťaže. Návrh riešenia problému je popísaný

v kap. 3.10, kde sa hneď pri výstupe z krbovej vložky navrhuje privod riediaceho vzduchu – ktorý spôsobí hlavne ochladenie spalín vystupujúcich z krbovej vložky (na max. 180 °C). Následne by sa zriedené spaliny po prechode odlučovačom v priestore katalyzátora ohrievali privádzajúcim vzduchom na teplotu cc 280 °C.

Ďalšou výraznou príčinou zanášania katalyzátorov bola skutočnosť, že pre experimentálne merania sa zvolil variant simulujúci najhorší možný scenár z pohľadu použitého paliva v domácnostiach - v prevažnej miere sa spaľovacie zariadenia prevádzkujú s bežným palivom, najmä vzduchosuchým kusovým drevom, drevnými briketami, uhlím alebo drevnými peletami - pri spaľovaní ktorých sú emisii niekoľkonásobne (častokrát aj niekoľko desaťkrát menšie) a preto tie dosiahnuté účinnosti boli pomerne malé a katalyzátor a EO sa tak rýchlo zanášali.

Experimentálne merania boli zámerne koncipované ako simulácia najhoršieho možného scenára (tzv. worst-case scenario) z pohľadu kvality paliva. Spaľovanie zmesi obsahujúcej okrem dreva aj uhlie, drevotriesku, laminát, motorový olej a plasty (adsorbér) generuje obrovské množstvá nedopalu, ťažkých uhlíkovodíkov a sadzí. Tento stav žiaľ reflektuje reálnu prax v mnohých slovenských domácnostiach (tzv. energetická chudoba a nízke environmentálne povedomie), kde práve lokálne kúreniská spaľujúce nevhodný odpad tvoria najväčší podiel emisií PM a POPs látok v atmosfére na národnej úrovni. Pri bežnej prevádzke so štandardizovaným vzduchosuchým palivom (kusové drevo, pelety) by emisná záťaž dočist'ovacieho systému bola rádovo (desať až stonásobne) nižšia. Z toho vyplýva, že ak dočist'ovací systém dokázal znížiť CO o 35 % v takto extrémne znečistenom prúde spalín predtým, než sa zahltil, pri bežnom palive by bola jeho životnosť pred zanesením násobne dlhšia a miera konverzie výrazne vyššia.

Pri porovnaní nameraných hodnôt plynných emisií s referenčnými hodnotami emisných hodnôt podľa Ecodesign Regulation 2015/1185 pre príslušné spaľovacie zariadenie počas štandardizovaných prevádzkových podmienok, plynné emisie CO a NO_x výrazne prekračovali požadované hodnoty, ktoré by spĺňali úrovne emisných nariadení. Okrem spomínaných problémov z elektrostatickým odlučovačom je možné za jednu z príčin považovať aj spaľovania nekvalitného paliva, ktoré nespĺňa požiadavky podľa STN EN ISO 17225-2.

Pri zisťovaní ekonomickej výhodnosti treba brať v úvahu viacero faktorov. Príprava katalyzátora, elektrostatický odlučovač a prevádzku. Cena prípravy a výroby odlučovača je približne na úrovni 100 €, k tomu je potrebné uvažovať aj vysokonapäťový zdroj, ktorého cena je v rozpätí cc 120 – 150 €. Prikon odlučovača bol v doterajších prácach vypočítaný na cc 55 W. V prípade odhadu nákladov na prevádzku elektrostatického odlučovača môžeme uvažovať s priemernými štatistickými hodnotami pri vykurovaní pre okres Námestovo. Pri priemernom počte 246 dní a pri odhadovanom priemernom čase 8 hodín vykurovania denne je spotreba elektrickej energie za rok na prevádzku EO 108,24 kWh, čo pri cene elektrickej energie 0,21 € za kWh predstavuje približne 22,73 € ročne.

Pre porovnanie prípravy materiálu drôtu s katalyticky aktívnym prvkom je potrebné porovnať obsah týchto vzácnych prvkov v materiály. Pri oceľovom drôte (Kanthal je špeciálne legovaná oceľ) je v prípade katalyticky aktívnych drôtoch, keď katalytický prvok je súčasťou materiálu drôtu, býva obsah týchto vzácnych prvkov cc 0,1-0,5 %. V prípade 3 metrového drôtu je to cc 24,9 mg katalytického prvku (pri 0,3% zastúpení). V prípade galvanického naniesenia katalyticky aktívneho prvku na povrch drôtu, je to v prípade naniesenia monovrstvy cc 7 µg pre Pt, resp. 4 µg pre Pd (pre Ni je to 2,7 µg a v prípade naniesenia Ag približne len na 10 % - ako aktivátora – je to len 0,4 µg). Samozrejme pri galvanickom nanášaní sú potrebné aj iné chemické látky, ale ich cena v porovnaní s cenou solí uvedených vzácnych prvkov je násobne nižšia. Pri porovnaní množstva potrebného vzácneho prvku je jednoznačné, že v prípade galvanického nanášania sa spotrebuje cc 3500 krát menej katalyticky aktívneho prvku (v prípade použitia Pt) ako v prípade, keď je súčasťou oceľovej zliatiny. Ďalšou nespornou výhodou naniesenia katalyticky aktívneho prvku na povrch je fakt, že tento prvok bude po celom povrchu drôtu, a tým pádom bude násobne vyššia aktívna plocha pre katalytické reakcie.

Výroba tak pripraveného trojúrovňového sita z drôtu Kanthalu s katalyticky aktívnymi prvkami nepresiahne 20 €. Keď sa zhrnú výrobné náklady dočist'ovacích zariadení a ich prevádzka, tak ich cena k cene vykurovacieho systému (aj s použitím paliva) je neporovnateľne nižšia.

6 ZÁVERY

Nevhodné spaľovanie tuhých palív a hlavne s pridaním plastového odpadu, je sprevádzané tvorbou rozmanitou paletou zdraviu škodlivých látok – počnúc tvorbou tuhých znečisťujúcich látok, ktoré často so sebou nesú toxické prvky (arzén, kadmium, olov, ortuť a pod.) až po rôzne formy škodlivých uhlíkovodíkov, ktoré sú „zhrnuté“ do skupiny s názvom POPs. Všetky tieto faktory vplývajú na zníženie kvality životného prostredia, a to hlavne kvality ovzdušia. To má za následok aj vplyv na zdravie človeka, čo je sprevádzané rôznymi, hlavne respiračnými chorobami. Touto problematikou, kvalitou ovzdušia a redukciou rizikových faktorov zo spaľovania sa zaoberá aj národná legislatíva (Zákon 146/2023 o ochrane ovzdušia),

Problematike eliminácie POPs látok s využitím katalyzátorov je venovaná veľká skupina vedeckých prác, kde hlavne využívajú prvky (príp. zlúčeniny) s katalytickou schopnosťou ako súčasť zliatin (drôtené nosiče) alebo v monolitoch. Málo preskúmaná oblasť je práve oblasť, kde katalyzátor je nanosený tenkou vrstvou na povrchu nosiča (zväčša vo forme drôtu), a to vrátane aj tenkej vrstvy katalytického aktívátora.

Cieľom práce bolo navrhnúť a v praxi overiť fungovanie vhodný systém na elimináciu vybraných škodlivých látok. Jednalo sa hlavne o redukciiu prítomnosti oxidu uhoľnatého (CO), oxidov dusíka (NO_x) a látok zo skupiny POPs (dibenzofuran, dibenzodioxin, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, indenol(1,2,3-cd)pyren).

Práca úspešne identifikovala kritické limity navrhnutého systému pri extrémnej záťaži. Zistilo sa, že pre zabezpečenie stability elektrostatického odlučovača a zabránenie tepelnej degradácii katalyzátora je nevyhnutné aktívne riadenie teploty spalín (viac v kap. 3.10). Rovnako sa potvrdilo, že pre dosiahnutie požadovanej hrúbky Pt vrstvy je kritickým parametrom prúdová hustota, čo definuje technické požiadavky na priemyselnú výrobu takýchto sít (viac v kap. 3.5).

Napriek týmto problémom bolo namerané zníženie koncentrácie CO v spalínach o cc 34,5 % v prípade použitia sít s katalytickým prvkom Pt, resp. o cc 20 % v prípade použitia sít s katalytickým prvkom Pd. Pri vyhodnotení koncentrácií NO_x bolo zistené minimálne zníženie (do 10%). V prípade nízkej účinnosti odbúrania NO_x môže byť aj fakt, že literatúra pre tento typ reakcie odporúča iný katalytický prvok – Rh (buď ako súčasťou zlúčeniny alebo s ďalšou chemickou zlúčeninou). Pre riešenie súbežnej eliminácie CO, NO_x a sledovaných POPs látok bude vhodné do budúcnosti pripraviť a vykonať testy s kombinovaným katalyzátorom – Pt/Rh (s Ag ako aktívátorom), resp. Pd/Rh (s Ag ako aktívátorom).

Práca s dosiahnutými výsledkami a skúsenosťami ponúka dôležité informácie pre ďalší výskum v oblasti dočisťovania spalín postupom uvedeným v tejto práci. Práca tiež ponúka okrem rizikových faktorov aj odporúčania na vylepšenie technických riešení, ktoré by jednoznačne mali prispieť k naplneniu cieľov pri riešení všeobecného problému – maximálne vyčistenie spalín od zdraviu škodlivých látok. Spomenuté riešenia boli viac zamerané na predchádzanie vzniku nežiadúcich situácií, ktoré by mohli v konečnom dôsledku znížiť účinnosť čistenia spalín. Ďalšou oblasťou budúceho skúmania je aj riešenie odstránenia prípadných sadzí nanosených na povrchu katalyzátora. Nakoľko aj elektrostatický odlučovač nemá 100 % schopnosť eliminovať TZL (a navyše veľa testov účinnosti eliminácie TZL sa vykonávali pre „čisté“ palivá), preto je možné očakávať po určitom čase zanesenie povrchu katalyzátora sadzami. Jedným z riešení je mechanické odstraňovanie sadzí z povrchu (oklepaním, vibráciami príp. čistením kefou), čo si v niektorých prípadoch vyžaduje prerušenie horenia a vychladenie spalínovodu.

Jednou z možností je tepelné odstránenie sadzí z povrchu drôtu. Z tohto dôvodu sa pre testy v tejto práci uvažovalo s kanthalovým odporovým drôtom, kde by sa v určitých časových intervaloch mohol tento drôt externým zdrojom napájania krátkodobo nahriať na teplotu, pri ktorej by sa sadze z povrchu drôtu uvoľnili. Tento koncept, kde samotný nosič katalyzátora (odporový drôt) slúži zároveň ako aktívny vyhrievací prvok pre vlastnú termickú regeneráciu (vypaľovanie sadzí), predstavuje vysoko inovatívne a nízkonákladové riešenie, ktoré by mohlo zásadne predĺžiť životnosť katalyzátorov v malých zdrojoch tepla. Tu je potrebné pri výskume mať na mysli niekoľko faktorov – teplota ohrevu drôtu nesmie prekročiť cca 450°C (došlo by k rekryštalizácii Pt/Pd a k zmene ich katalytických vlastností), nosné medzikružie, ktoré nesie drôt, by malo byť z elektricky nevodivého materiálu, odolného vysokým teplotám (aspoň cca 500 °C) a tiež odolné agresívnemu prostrediu, ktoré vytvárajú spaliny. Materiál použitý na nosné medzikružie musí byť aj dostatočne pevný, aby pri zhotovovaní sít použitím vhodného drôtu nedochádzalo k poškodeniu tohto medzikružia (lámanie, praskanie a pod.)

Prípadné ďalšie pokračovanie výskumu podobného charakteru dôležité z hľadiska ochrany životného prostredia a zdravia ľudí. Taktiež môže predstavovať vhodný základ pre problematiku riešenia redukcií emisií.

Hlavné prínosy pre inžiniersku prax a výskum:

Práca sledovala niekoľko oblastí prínosu pre výskum a následne prax.

Prvou oblasťou je ekonomický aspekt. Pri zisťovaní ekonomickej výhodnosti treba brať v úvahu viacero faktorov, pričom najväčšiu váhu na cenu pripravovaného katalyzátora má jednoznačne cena vzácných prvkov s katalytickou aktivitou.

Pri porovnaní množstva potrebného vzácneho prvku je jednoznačné, že v prípade galvanického nanášania sa spotrebuje cca 3500 krát menej katalyticky aktívneho prvku (v prípade použitia Pt) ako v prípade, keď je súčasťou ocelevej zliatiny. Ďalšou nespornou výhodou nanosenia katalyticky aktívneho prvku na povrch je fakt, že tento prvok bude po celom povrchu drôtu, a tým pádom bude násobne vyššia aktívna plocha pre katalytické reakcie.

Ďalším prínos je v tom, že práca úspešne identifikovala kritické limity navrhnutého systému pri extrémnej záťaži. Zistilo sa, že pre zabezpečenie stability elektrostatického odľučovača a zabránenie tepelnej degradácii katalyzátora je nevyhnutné aktívne riadenie teploty spalín (viac v kap. 3.10). Rovnako sa potvrdilo, že pre dosiahnutie požadovanej hrúbky Pt vrstvy je kritickým parametrom prúdová hustota, čo definuje technické požiadavky na priemyselnú výrobu takýchto sít (viac v kap. 3.5).

Práca (aj doterajšie výskumy) tiež poukázala na skutočnosť, že elektrostatický odľučovač nemá 100 % schopnosť eliminovať TZL (a navyše veľa testov účinnosti eliminácie TZL sa vykonávali pre „čisté“ palivá), preto je možné očakávať po určitom čase zanesenie povrchu katalyzátora sadzami. Jednou z možností je tepelné odstránenie sadzí z povrchu drôtu. Koncept, kde samotný nosič katalyzátora (odporový drôt) slúži zároveň ako aktívny vyhrievací prvok pre vlastnú termickú regeneráciu (vypaľovanie sadzí), predstavuje vysoko inovatívne a nízkonákladové riešenie, ktoré by mohlo zásadne predĺžiť životnosť katalyzátorov v malých zdrojoch tepla.

Práca s dosiahnutými výsledkami a skúsenosťami ponúka dôležité informácie pre ďalší výskum v oblasti dočisťovania spalín postupom uvedeným v tejto práci. Práca tiež ponúka okrem rizikových faktorov aj odporúčania na vylepšenie technických riešení, ktoré by jednoznačne mali prispieť k naplneniu cieľov pri riešení všeobecného problému – maximálne vyčistenie spalín od zdraviu škodlivých látok.

Najdôležitejšie literárne pramene

DZURENDA, L., JANDAČKA, J. 2010, Energetické využitie dendromasy, Vydavateľstvo TU vo Zvolene, 162 s., ISB 978-80-228-2082-0

JANDAČKA, J., MIČIETA, J., HOLUBČÍK, M., NOSEK, R.: Inovácie na zefektívnenie procesu spaľovania biomasy, Žilina, 2016a, ISBN 978-80-554-1236-8

JANDAČKA, J., PAPUČÍK, Š., NOSEK, R., HOLUBČÍK, M., KAPJOR, A.: Environmentálne a energetické aspekty spaľovania biomasy, ISBN 978-80-89401-40-6, Juraj Štefuň – GEORG, Bajzova 11, 010 01 Žilina; 2011 c

PAPUČÍK, Š., PILÁT, P., CHABADOVÁ, J., MEDVECKÝ, Š.: Produkcia tuhých znečisťujúcich látok PM₁₀ a PM_{2,5} pri spaľovaní drevných peliet. Agrobioenergia: časopis združenia pre poľnohospodársku biomasu. 2014, Dostupné na internete: <<http://abe.sk/produkcia-tuhych-zneclistujucich-latok-pm-10-a-pm-25-pri-spalovani-drevnych-peliet/>>

VILLENEUVE, J. a kol. 2012. A critical review of emission standards and regulations regarding biomass combustion in small scale units (<3 MW) [online]. 2012, Dostupné na internete: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412003124>

RYŠAVÝ J., VICENTE E.A.D., JAROCH M., ALVES C.A., de la CAMPA A.S., HORÁK J.; Reducing the impact of biomass combustion in residential units on local air quality by using innovative low-loading Pt-based heterogeneous catalyst; Elsevier, 2024, Vol. 183. 107-147

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953424001004?dgcid=rss_sd_all

Carnö J., Berg M., Järås S.; Catalytic abatement of emissions from small-scale combustion of wood: A comparison of the catalytic effect in model and real flue gases. Fuel 1996; 75(8): 959-65.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236196000476>

Ahlström-Silversand A.F., Odenbrand C.U.I.; Thermally sprayed wire-mesh catalysts for the purification of flue gases from small-scale combustion of bio-fuel catalyst preparation and activity studies. Applied Catalysis A: General 1997;153(1-2):177-201

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X96003298>

Ozil F, Tschamber V, Haas F, Trouvé G.; Efficiency of catalytic processes for the reduction of CO and VOC emissions from wood combustion in domestic fireplaces. Fuel Processing Technology 2009;90(9):1053-61

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009000678>

Kaivosoja T, Virén A, Tissari J, Ruuskanen J, Tarhanen J, Sippula O, et al.; Effects of a catalytic converter on PCDD/F, chlorophenol and PAH emissions in residential wood combustion. Chemosphere 2012;88(3):278-85

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512002172>

Reichert G, Schmidl C, Haslinger W, Stressler H, Sturmlechner R, Schwabl M, et al.; Catalytic efficiency of oxidizing honeycomb catalysts integrated in firewood stoves evaluated by a novel measuring methodology under real-life operating conditions. Renewable Energy 2018;117:300-13.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117310261>

Hukkanen A, Kaivosoja T, Sippula O, Nuutinen K, Jokiniemi J, Tissari J.; Reduction of gaseous and particulate emissions from small-scale wood combustion with a catalytic combustor. Atmospheric Environment 2012; 50: 16-23

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012000362>

Bindig R, Butt S, Hartmann I, Matthes M, Thiel C.; Application of heterogeneous catalysis in small-scale biomass combustion systems. *Catalysts* 2012; 2(2): 223-43.

<https://www.mdpi.com/2073-4344/2/2/223>

KOZUBKOVÁ, M.: Modelování proudění tekutin FLUENT, CFX., VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, Ostrava, 2008, pdf

BOJKO M.: Návody do cvičení „Modelování proudění“- FLUENT, VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, Ostrava 2008

Dolgov B.N., Katalýza v organickej chémii, 1959, preložil kol. autorov Ing. Kamil Antoš a kol.;

Carnö J, Ferrandon M, Björnbom E, Järås S.; Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers. *Applied Catalysis A: General* 1997;155(2):265-81

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X97801299>

Reichert G, Schmidl C, Haslinger W, Stressler H, Sturmlechner R, Schwabl M, et al.; Long term durability and safety aspects of oxidizing honeycomb catalysts integrated in firewood stoves. *Biomass and Bioenergy* 2017;105:428-42.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953417302398>

König M, Hartmann I, Varas-Concha F, Torres-Fuchslocher C, Hoferecht F.; Effects of single and combined retrofit devices on the performance of wood stoves. *Renewable Energy* 2021;171:75-84.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148121002184>

Vicente ED, Duarte MA, Tarelho LAC, Alves CA.; Efficiency of Emission Reduction Technologies for Residential Biomass Combustion Appliances: Electrostatic Precipitator and Catalyst. *Energies* 2022; 15 (11 C7 - 4066).

<https://www.mdpi.com/1996-1073/15/11/4066>

Geffert A., Chemické technológie dreva, Vysokoškolská učebnica, TU Zvolen, Drevárska fakulta, 2013

Ruml V., Soukup M., Galvanické pokovování, SNTL Praha, 1981

<https://patents.google.com/patent/US4427502A/en>

<https://patents.google.com/patent/DE1496842A1/en>

HOLUBČÍK, M., „Optimalizácia spaľovacieho procesu vo vzťahu k zvyšovaniu energetickej efektívnosti: tézy inauguračnej prednášky k vymenúvaciemu konaniu za profesora v odbore habilitačného konania a inauguračného konania energetické stroje a zariadenia.,“ UNIZA, Žilina, 2024

Štatistický úrad Slovenskej republiky, „Emisie základných znečisťujúcich látok,“ 2023. [Online]. Available: <https://slovak.statistics.sk/PACVPEM/vocabPagesDetails.html?id=14194&lang=sk>. [Cit. 24 11. 2025].

Normy:

STN EN 13 229: Vstavané spotrebiče na vykurovanie a krbové vložky na tuhé palivá

STN EN 13 240: Spotrebiče na tuhé palivá na vykurovanie obytných priestorov

STN EN 16 510-1 Bytové spotrebiče na tuhé palivo. Časť 1: Všeobecné požiadavky a skúšobné metódy

Publikované práce uchádzača

- **Frontiers in Environmental Science, PUBLISHED: 30 September 2022**

Concentration and inorganic elemental analysis of particulate matter in a road tunnel environment (Žilina, Slovakia): Contribution of non-exhaust sources

WoS : 14 citácií ; IF : 3,7; Q₂ / Scopus: 13 citácií; Q₁ (rok 2022, od roku 2023 Q₂)

Dusan Jandacka¹, Daniela Durcanska¹ and Robert Cibula²

- **Energy Reports (Elsevier), Available online 12 April 2023**

The energy assessment of COVID-19 medical waste as a potential fuel

WoS: 4 citácie; IF: 5; Q₂ / Scopus: 6 citácií; Q₂

Nikola Čajová Kantová ^a, Robert Cibula ^a, Andrzej Szlek ^b, Alexander Čaja ^c, Radovan Nosek ^c, Pavol Belany ^a

- **Advance in Thermal Processes and Energy Transformation, Volume 6, No.4 (2023) pp. 59-64**

Particulate Matter (PM) – Reliable, Fast and Economical Method for Determining the Elements Bound in PM

Cibula Robert¹, Holubčík Michal¹, Jandačka Dušan², Čajová Kantová Nikola¹, Sovík Ján³

- **HELIYON , PUBLISHED: 15 February 2024**

Health risks connected with energy disposal of pandemic waste

WoS: 1 citácia; IF: 3,9; Q₁ / Scopus: 2 citácie; Q₁

Nikola Čajová Kantová¹, Robert Cibula², Michal Holubčík², Peter Ďurčanský²

- **SGEM, Energy and Clean Technologies, Vol 23, Issue 4.1, 2023 , pp 109-116**

Possibilities of energy use of waste fuels in heat sources in households

Michal Holubcik, Jozef Jandacka, Nikola Cajova Kantova, Robert Cibula

- **Konferencia Meeting of Departments (14.6.2023, Plzeň)**

Environmental burden by burning waste in small heat sources

Nikola Čajová Kantová¹, Robert Cibula¹, Michal Holubčík² and Jozef Jandačka²

- **Scientific data, 12(1), 894. (2025)**

Thermal Degradation of Face Mask Waste through Pyrolysis at Different Temperatures for Value-Added Products

Kantova, N. C., Holubcik, M., Cibula, R., Benova, K., Muck, J., & Najser, J.

WoS: 1 citácia; IF: 8.7 (5y); Q₁ / Scopus: 2 citácie; Q₁

Resumé

Doktorandská dizertačná práca sa zaoberá malými zdrojmi tepla na spaľovanie tuhých palív, vzniknutými emisiami a ich následnou redukciou, a to predovšetkým PAU látok - polycyklické aromatické uhľovodíky (v angl. PAH - Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) a vybraných oxidov prvkov (oxidy dusíka - NO_x a oxid uhoľnatý - CO) – ďalej tiež uvádzané ako rizikové faktory pre životné prostredie a zdravie ľudí. Práca je zameraná na možnosť redukcie uvedených rizikových faktorov s využitím katalyzátorov. Ďalšou podstatnou časťou práce je aj príprava vhodného katalyzátora.

Z dosiahnutých výsledkov sa stanovil najoptimálnejší variant a boli popísané ďalšie možnosti jeho zdokonalenia.

Summary

PhD Thesis deals with small heat sources for combustion of solid fuels, arising emissions and their subsequent reduction, especially POPs substances (Persistent Organic Pollutants) and selected element oxides (nitrogen oxides - NO_x and carbon monoxide - CO) – hereinafter also referred to as risk factors for the environment and human health. The work is focused on the possibility of reducing the above risk factors using catalysts. Another essential part of the work is also the preparation of a suitable catalyst.

From the achieved results, the most optimal variant was determined and other possibilities of its improvement were described.