

# **Výzkumná zpráva shrnující separaci částic tuhých znečišťujících látek menších než PM10, těžkých kovů a jejich specií a vlivu na životní prostředí.**

**Datum dosažení výsledku:** 20. 12. 2025

**Typ výstupu:** Výzkumná zpráva

**Autoři:** Ing. Martin Lisý, Ph.D., VUT v Brně

Ing. Hana Lisá, Ph.D., VUT v Brně

Ing. Jakub Lachman, Ph.D., VUT v Brně

Prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D., ČVUT v Praze

Doc. Ing. Michael Pohořelý, VŠCHT v Praze

Mgr. Tomáš Čermák, VUOS a.s.

**Identifikační číslo výstupu:** TK03030167-V4

**Vazba na projekt:** TK03030167      Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv

## Obsah

|       |                                                                                        |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.    | ÚVOD .....                                                                             | 2  |
| 2.    | Výběr, analýza reprezentativních zástupců biopaliv a alternativních paliv .....        | 3  |
| 2.1   | Stanovení sušiny a obsahu vody .....                                                   | 6  |
| 2.1.1 | Zjednodušená metoda.....                                                               | 6  |
| 2.1.2 | Metoda analytického vzorku .....                                                       | 7  |
| 2.2   | Stanovení obsahu popela .....                                                          | 8  |
| 2.3   | Stanovení obsahu prchavé hořlaviny .....                                               | 9  |
| 2.4   | Elementární analýza .....                                                              | 10 |
| 2.5   | Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou.....                                  | 13 |
| 2.5.1 | Měření kalorimetrem IKA C 200 .....                                                    | 13 |
| 2.6   | Stanovení obsahu prvků v popelu.....                                                   | 15 |
| 2.7   | Výsledky měření a vypočtené výsledky .....                                             | 17 |
| 3.    | Experimentální hodnocení koncentrace a velikostní distribuce jemných částic <PM10 .... | 23 |
| 4.    | Výzkum vlivu provozních parametrů spalovacích zařízení na produkci částic PM10.....    | 31 |
| 4.1   | Spalovací zařízení.....                                                                | 34 |
| 4.2   | Volba provozních režimů kotle .....                                                    | 36 |
| 4.3   | Metodika odběru vzorků.....                                                            | 38 |
| 4.4   | Odběr částic pomocí impaktoru.....                                                     | 41 |
| 4.5   | Vliv složení popeloviny na kvalitu spalování.....                                      | 43 |
| 4.6   | Emise a složení prachových částic .....                                                | 46 |
| 4.7   | Velikostní distribuce prachových částic .....                                          | 54 |
| 5.    | Studium dynamiky nukleace a růstu jemných částic v proudu spalin.....                  | 56 |
| 6.    | Transfer těžkých kovů.....                                                             | 61 |
| 6.1   | Analýza odebraných vzorků .....                                                        | 61 |
| 6.2   | Přenos těžkých kovů při spalování na 25kW peletovém kotli.....                         | 63 |
| 7.    | Závěr .....                                                                            | 66 |

## 1. ÚVOD

Tvorba a chování tuhých částic vznikajících při spalovacích procesech představují v současnosti jednu z klíčových oblastí výzkumu v oblasti energetiky, ochrany ovzduší a environmentálního inženýrství. Zvyšující se požadavky na snižování emisí znečišťujících látek, zpřísňující se legislativní limity a rostoucí důraz na ochranu lidského zdraví kladou vysoké nároky na detailní porozumění mechanismům vzniku částic v různých typech spalovacích zařízení. Zejména jemné a ultrajemné částice, které se vyznačují specifickými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, představují významné zdravotní i ekologické riziko.

Zvláštní pozornost je věnována frakcím  $PM_{10}$  a především  $PM_1$ , které jsou schopny pronikat hluboko do dýchacího ústrojí a vykazují vysoký potenciál transportu toxických látek, včetně těžkých kovů. Tyto složky emisí byly dosud z velké části nedostatečně prozkoumány, a to jak z hlediska jejich vzniku, tak z hlediska jejich chování při následném odlučování, transportu a ukládání. Nedostatek komplexních poznatků komplikuje návrh účinných technologií pro jejich zachytávání a bezpečné nakládání s nimi. Proto by měla předložená zpráva sumarizovat získané poznatky z této oblasti.

Cílem této výzkumné zprávy je shrnout výsledky výzkumu a měření v klíčových mechanismech tvorby tuhých částic ve spalovacích zařízeních se zaměřením na jemné částice a přítomné těžké kovy. Součástí práce je rovněž studium fyzikálně-chemických vlastností těchto látek, které jsou zásadní pro posouzení jejich dalšího zpracování, stability a environmentálních dopadů. Získané poznatky přispívají k hlubšímu porozumění problematice a vytvářejí podklad pro další výzkum i praktickou aplikaci v oblasti snižování emisí.

## 2. Výběr, analýza reprezentativních zástupců biopaliv a alternativních paliv

Výzkum tvorby emisí a chování látek vznikajících při spalovacích procesech vyžaduje systematický přístup již ve fázi volby vstupních materiálů. Zásadním předpokladem pro získání relevantních a srovnatelných výsledků je definování a zajištění reprezentativních paliv, jejichž vlastnosti odpovídají reálným podmínkám praktického využití. Volba paliv musí zohledňovat nejen jejich dostupnost a rozšíření, ale také jejich fyzikálně-chemické charakteristiky, které významně ovlivňují průběh spalování a vznik emisí.

Součástí tohoto kroku je proto detailní charakterizace vybraných paliv, zahrnující analýzu jejich základních palivových vlastností, homogenity a chování při tepelném zatížení. Zvláštní pozornost je věnována vlastnostem popelovin, zejména jejich tavitelnosti, která může představovat významné omezení při aplikaci některých spalovacích technologií, například fluidního spalování. Tyto vlastnosti mají přímý vliv nejen na provozní spolehlivost zařízení, ale také na tvorbu tuhých znečišťujících látek.

Při výběru paliv je rovněž vhodné zahrnout materiály z různých skupin biomasy a alternativních paliv, aby bylo možné postihnout široké spektrum chování během spalování. Zohlednění paliv s odlišným původem, složením a potenciálem akumulace nežádoucích prvků, včetně těžkých kovů, umožňuje komplexnější hodnocení emisních mechanismů a přispívá k lepšímu porozumění environmentálním dopadům jejich energetického využití.

Při výběru byly zohledněny zejména následující aspekty:

- vybrat paliva dostatečně rozšířená, která mají značný potenciál praktického využití,
- vybrat paliva z různých skupin bio a alternativních paliv (dřevní hmota, cíleně pěstované plodiny, nedřevní biomasa cíleně pěstovaná i odpadní, odpad ze zemědělské a potravinářské produkce, alternativní paliva),
- projekt je zaměřen také na těžké kovy, proto byla volena paliva s vysokou schopností fytoremediace.

Tab. 1: Vybraná paliva.

Tradiční zemědělské plodiny a zbytky

1. plevy
2. řepková sláma
3. kukuřice

Energetické plodiny

4. amarant
5. slunečnice

Alternativní paliva

6. energetický kompost
7. kal z ČOV I.
8. kal z ČOV II.
9. sušený digestát

Referenční paliva

10. smrkové dřevo
11. rychlerostoucí dřevina

Jako referenční palivo byla zvolena dřevní biomasa, která je v současnosti nejvíce používaná a rozšířená. Zvolena byla jak tradiční lesní dendromasa, tak i cíleně pěstovaná dřevní biomasa – rychlerostoucí dřevina

U zvolených materiálů byly stanoveny některé základní palivářské charakteristiky. Jedná se konkrétně o:

- stanovení sypné hmotnosti;
- hrubý technický rozbor (obsah vody, popela, prchavé hořlaviny);
- stanovení spalného tepla a výhřevnosti;
- stanovení elementárního složení (C, H, N, S).

Pro jednoznačnost a opakovatelnost výsledků zde prezentovaných je klíčové sjednocení a přesná definice metodik analýz. Čistírenský kal a digestát bude analyzován podle normovaných metod platných pro tuhá alternativní paliva, zatímco vzorky biomasy budou analyzovány dle norem platných pro biopaliva. Soupis použitých norem je uveden v tabulce 2 a 3 na následující straně. Z těchto norem pak vychází jednotlivé metodiky analýz a zaručují tak srovnatelnost výsledků analýz.

*Tab. 2: Normy použité pro analýzu čistírenského kalu.*

1. ČSN EN 15400 - Tuhá alternativní paliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti
2. ČSN P CEN/TS 15401 - Tuhá alternativní paliva – Stanovení sypné hmotnosti
3. ČSN EN 15402 - Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu prchavé hořlaviny
4. ČSN EN 15403 - Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu popela
5. ČSN EN 15407 - Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu uhlíku (C)
6. ČSN EN 15408 - Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu síry (S)
7. ČSN EN 15414-3 - Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně  
Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor
8. ČSN EN 15442 - Tuhá alternativní paliva – Metody vzorkování
9. ČSN EN 15443 - Tuhá alternativní paliva – Metody přípravy laboratorního vzorku

*Tab. 3: Normy použité pro analýzu posklizňových zbytků.*

1. ČSN EN ISO 18122 - Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu popela
2. ČSN EN ISO 18135 - Tuhá biopaliva – Vzorkování
3. ČSN EN ISO 14780 - Tuhá biopaliva – Příprava vzorku
4. ČSN EN ISO 18125 - Tuhá biopaliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti
5. ČSN EN ISO 17828 - Tuhá biopaliva – Stanovení sypné hmotnosti
6. ČSN EN ISO 16948 - Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu celkového uhlíku
7. ČSN EN ISO 18134-3 - Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu vody – Metoda sušení v sušárně  
Část 3: Obsah vody v analytickém vzorku pro obecný rozbor
8. ČSN EN ISO 18123 - Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu prchavé hořlaviny
9. ČSN EN ISO 16993 - Tuhá biopaliva – Přepočet výsledků analýz pro různé stavy biopaliv
10. ČSN EN ISO 16994 - Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu celkové síry a celkového chloru

## 2.1 Stanovení sušiny a obsahu vody

Pro stanovení sušiny a obsahu vody tuhých biopaliv byly použity dva různé postupy vycházející z norem ČSN EN ISO 18 134 – 2–3 [1,2], které byly využívány v závislosti na dostupném množství vzorku.

### 2.1.1 Zjednodušená metoda

Tato metoda byla používána, pokud bylo k dispozici velké množství vzorku.

Vzorek byl vážen s přesností na 0,1 g.

#### Přístroje a pomůcky:

- Laboratorní sušárna Venticel 111 (objem komory 111 litrů, systém cirkulace vzduchu v komoře zaručuje homogenní rozložení teploty)
- Laboratorní předvážky Kern KB 10 000 – 1 (maximální váživost 10100g, vážení s přesností na 0,1 g)
- Hliníkové plechy – plocha 320 x 200 mm, korozivzdorné a tepelně odolné

#### Postup:

- Vážící a referenční plechy byly předsušeny v sušárně při teplotě  $105 \pm 2$  °C minimálně 10 minut.
- Na 3 zchladlé předsušené plechy bylo naváženo 300-350 g vzorku s přesností 0,1 g.
- Vážící plechy byly sušeny v sušárně při  $105 \pm 2$  °C do konstantní hmotnosti po dobu 23 hodin.
- Po vyjmutí ze sušárny byly plechy okamžitě zváženy na laboratorních předvážkách.
- Podle níže uvedených vzorců byl vypočten obsah vody, tj. vlhkost daného materiálu  $W$  a obsah sušiny v daném materiálu  $W_{dr}$ .
- Výsledek byl vyčíslen jako průměr tří vypočtených hodnot vlhkostí a zaokrouhlen.

$$W = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad [\%]$$

$m_1$  ... hmotnost prázdného plechu pro vzorek (g)

$m_2$  ... hmotnost plechu se vzorkem před sušením (g)

$m_3$  ... hmotnost plechu se vzorkem po sušení (g)

$$W_{dr} = 100 - W$$

$W_{dr}$  ... obsah sušiny (%)

$W$  ... obsah vody (%)

## 2.1.2 Metoda analytického vzorku

Tato metoda byla používána v případě, kdy bylo dostupné pouze omezené množství vzorku. Menší množství vzorku bylo kompenzováno vyššími nároky na přesnost vážení. Vlastní vážení bylo provedeno až se zcela vychladlým vzorkem. Nebylo tedy ovlivněno vztlakem jako u předchozí metody.

### Přístroje a pomůcky:

- Laboratorní sušárna Venticell 111 (objem komory 111 litrů, systém cirkulace vzduchu v komoře zaručuje homogenní rozložení teploty)
- Analytické laboratorní váhy Ohaus EP 114 Explorer pro (maximální váživost do 110 g, vážení s přesností na 0,1 mg)
- Porcelánový spalovací kelímek s víčkem
- Exsikátor s vysoušedlem (silikagelem) a jednocestným ventilem

### Postup:

- Kelímky s víčkem byly předsušeny v sušárně při teplotě  $105 \pm 2$  °C po dobu nejméně 5 hodin, poté ochlazeny a uskladněny v exsikátoru.
- 3 kelímky s víčkem byly zváženy s přesností na 0,1 mg.
- Do kelímku byl vložen vzorek o hmotnosti cca 10-15 g.
- Kelímek se vzorkem a víčkem byl zvážen a přenesen do sušárny, kde byl odkrytý kelímek sušen spolu s víčkem po dobu 23 hodin.
- Kelímek byl překryt víčkem, částečně zchlazen a přesunut do exsikátoru, kde byl dochlazen na laboratorní teplotu.
- Kelímek se vzorkem a víčkem byl zvážen na analytických vahách s přesností 0,1 mg.
- Podle níže uvedených vzorců byl vypočten obsah vody, tj. vlhkost daného materiálu  $W$  a obsah sušiny  $W_{dr}$ .
- Výsledek byl vyčíslen jako průměr tří vypočtených hodnot vlhkostí a zaokrouhlen.

$$W = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad [\%]$$

$m_1$  ... hmotnost prázdného kelímku s víčkem (g)

$m_2$  ... hmotnost kelímku se vzorkem a s víčkem před sušením (g)

$m_3$  ... hmotnost kelímku se vzorkem a s víčkem po sušení (g)

$$W_{dr} = 100 - W$$

$W_{dr}$  ... obsah sušiny (%)

$W$  ... obsah vody (%)



## 2.2 Stanovení obsahu popela

Pro stanovení obsahu popela tuhých biopaliv byl použit postup vycházející z normy ČSN EN ISO 18 122 (Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu popela) [3].

### Přístroje a pomůcky:

- Laboratorní pec LAC L 15/12 (pracovní teplota do 1150 °C, příkon 3,5 kW, objem 15 litrů, regulátor HtIndustry, přívod ochranné atmosféry)
- Analytické laboratorní váhy Ohaus EP 114 Explorer pro (maximální váživost do 110 g, vážení s přesností na 0,1 mg)
- Porcelánový spalovací kelímek
- Exsikátor s vysoušedlem (silikagelem) a jednocestným ventilem

### Teplotní program:

Pro stanovení obsahu popele ve vzorku bylo využíváno teplotního programu, který je popsán níže:

- Ohřev z laboratorní teploty na 250 °C za 30 min
- Setrvání po dobu 60 min
- Ohřev z 250 °C na 550 °C za 30 min
- Setrvání po dobu 8 hodin.

### Postup:

- Kelímky byly předem vyžehány v peci při teplotě  $550 \pm 10$  °C po dobu 150 min a po zchladnutí uskladněny v exsikátoru, aby nedocházelo ke zpětnému přijímání vlhkosti z okolní atmosféry.
- 3 kelímky byly zváženy s přesností na 0,1 mg.
- Do kelímku byl vložen vzorek o hmotnosti 20-25 g.
- Kelímek se vzorkem byl zvážen a přenesen do laboratorní pece, kde byl žíhán podle uvedeného teplotního programu 10 hodin do konstantní hmotnosti.
- Kelímek byl 10 min chlazen a poté přenesen do exsikátoru, kde byl dochlazen na laboratorní teplotu.
- Kelímek se vzorkem byl zvážen na analytických vahách s přesností 0,1 mg.
- Podle níže uvedených vzorců byl vypočten obsah popela pro surový a bezvodý vzorek.
- Z obsahu popela byla vypočtena ztráta žíháním.
- Výsledek byl vyčíslen jako průměr tří vypočtených hodnot obsahu popela a zaokrouhlen.

Stanovení obsahu popela v bezvodém vzorku:

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 * \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$m_1$  ... hmotnost prázdné misky (g)

$m_2$  ... hmotnost misky se zkušebním podílem (g)

$m_3$  ... hmotnost misky s popelem (g)

$M_{ad}$  ... obsah vody ve zkušebním podílu použitým ke stanovení (%)

Stanovení obsahu popela v surovém vzorku:

$$A_r = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100$$

$m_1$  ... hmotnost prázdné misky (g)

$m_2$  ... hmotnost misky se zkušebním podílem (g)

$m_3$  ... hmotnost misky s popelem (g)

## 2.3 Stanovení obsahu prchavé hořlaviny

Pro stanovení obsahu prchavé hořlaviny tuhých biopaliv byl použit postup vycházející z normy ČSN EN ISO 18 123 (Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu prchavé hořlaviny) [4].

**Přístroje a pomůcky:**

- Laboratorní pec LAC L 15/12 (pracovní teplota do 1150 °C, příkon 3,5 kW, objem 15 litrů, regulátor HtIndustry, přívod ochranné atmosféry)
- Žihací kelímek s víčkem přímo určený pro stanovení prchavé hořlaviny
- Analytické laboratorní váhy Ohaus EP 114 Explorer pro (maximální váživost do 110 g, vážení s přesností na 0,1 mg)
- Exsikátor s vysoušedlem (silikagelem) a jednocestným ventilem

**Postup:**

- Kelímky i s víčkem byly předem vyžehány v peci při teplotě 900 ± 10 °C po dobu 7 min ± 10 sec a po zchladnutí uskladněny v exsikátoru, aby nedocházelo ke zpětnému přijímání vlhkosti z okolní atmosféry.
- 3 kelímky byly zváženy s přesností na 0,1 mg.
- Do kelímku byl vložen vzorek o hmotnosti 5-10 g a kelímek byl uzavřen víčkem.
- Kelímek s víčkem a se vzorkem byl zvážen a přenesen do laboratorní pece, kde byl žihán po dobu 7 minut při teplotě 900 ± 10 °C.
- Po vyjmutí z pece byl kelímek 10 min chlazen a poté přenesen do exsikátoru, kde byl dochlazen na laboratorní teplotu.
- Kelímek se vzorkem a víčkem byl zvážen na analytických vahách s přesností 0,1 mg.

- Podle níže uvedených vzorců byl vypočten obsah prchavé hořlaviny pro surový a bezvodý vzorek.
- Výsledek byl vyčíslen jako průměr tří vypočtených hodnot obsahu prchavé hořlaviny a zaokrouhlen.

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny v bezvodém vzorku  $V_d$ :

$$V_d = \left[ \frac{100(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ad} \right] * \left( \frac{100}{100 - M_{ad}} \right)$$

$m_1$  ... hmotnost prázdného kelímku a víčka (g)

$m_2$  ... hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka před zahříváním (g)

$m_3$  ... hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka po zahřívání (g)

$M_{ad}$  ... hmotnostní procento obsahu vody ve vzorku (%)

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny v surovém vzorku  $V_r$ :

$$V_r = \left[ \frac{100(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ad} \right]$$

$m_1$  ... hmotnost prázdného kelímku a víčka (g)

$m_2$  ... hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka před zahříváním (g)

$m_3$  ... hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka po zahřívání (g)

$M_{ad}$  ... hmotnostní procento obsahu vody ve vzorku (%)

## 2.4 Elementární analýza

Pomocí elementární analýzy byl zjištěn procentuální obsah uhlíku, vodíku, dusíku, síry ve vzorku a byl dopočten obsah kyslíku. K provedení analýzy je používán vysoce sofistikovaný elementární analyzátor Vario Macro cube pracující na principu spalování vzorků v katalytické trubici, oddělení cizích plynů od sledovaných komponent pomocí adsorpčně - desorpčních kolon a následné detekce tepelně vodivostním detektorem [5].

### Přístroje a pomůcky:

- Prvkový analyzátor vario MACRO cube (fy Elementar; SO<sub>2</sub> kolona, H<sub>2</sub>O kolona, CO<sub>2</sub> kolona, nosný plyn He; tepelně vodivostní detekce)
- Cínové folie 30 x 30 mm, hmotnost 70 mg
- Standard sulfanilamidu s přesně definovaným obsahem N, C, H, S
- Pětimístné analytické mikrováhy Mettler Toledo XP6 (maximální váživost do 6,1 g, vážení s přesností na 0,01 mg)

### Postup:

- Jemně rozemletý vzorek biopaliva byl navážen do cínové fólie, těsně zabalen a vložen do přístroje.
- Vzorek byl v přístroji spálen a páry sledovaných analytů byly detekovány v přístroji tepelně vodivostním detektorem.
- Měřením byl stanoven obsah uhlíku, vodíku, dusíku a prchavé síry v původním (surovém) vzorku.
- Před vlastním měřením vzorků byla měřena sekvence cca 15 pomocných kalibračních a čistících vzorků. Pro kalibrační měření přístroje byl využit standard sulfanilamidu zabalený do cínové fólie a samotná cínová fólie jako slepý vzorek (blank).
- Podle níže uvedených vzorců byl dopočten obsah jednotlivých prvků pro surový vzorek, bezvodý vzorek a hořlavinu vzorku.
- Výsledek byl vyčíslen jako průměr tří vypočtených hodnot koncentrací a zaokrouhlen.

### Stanovení obsahu prvků ve vzorku biopaliva

Ze změřených hodnot koncentrace uhlíku  $C^a$ , vodíku  $H^a$ , dusíku  $N^a$  a síry  $S^a$  v surovém vzorku byla vypočtena koncentrace kyslíku  $O^a$  za předpokladu, že prvky C, H, N, S a O tvoří veškerou hořlavinu ve vzorku.

$$O^a = 100 - (C^a + H^a + N^a + S^a) - A^a$$

$O^a$  ... koncentrace kyslíku v původním vzorku (hm. %)

$C^a$  ... koncentrace uhlíku v původním vzorku (hm. %)

$H^a$  ... koncentrace vodíku v původním vzorku (hm. %)

$N^a$  ... koncentrace dusíku v původním vzorku (hm. %)

$S^a$  ... koncentrace síry v původním vzorku (hm. %)

$A^a$  ... obsah popele v původním vzorku (hm. %)

Pro stanovení koncentrace C, H, N, S a O v hořlavině je nutné opět předpokládat, že tyto prvky společně tvoří v původním vzorku veškerou hořlavinu a vodu. Voda v původním vzorku je tvořena pouze prvky H a O. Z molárních hmotností H a O je možné stanovit hmotnostní podíl daných prvků ve vodě ( $H_2O$ ):

$$H_{H_2O} = \frac{2 * M(H)}{2 * M(H) + M(O)} * 100 = \frac{2 * 1,0079}{2 * 1,0079 + 15,999} = 11,19$$

$$O_{H_2O} = 100 - H_{H_2O} = 88,81$$

$H_{H_2O}$  ... hmotnostní podíl vodíku ve vodě (-)

$O_{H_2O}$  ... hmotnostní podíl kyslíku ve vodě (-)

$M(H)$  ... molární hmotnost vodíku ( $kg \cdot mol^{-1}$ )

$M(O)$  ... molární hmotnost kyslíku ( $kg \cdot mol^{-1}$ )

Odečtením vody z původního vzorku dojde ke zmenšení koncentrace H a O, zatímco koncentrace C, N a S zůstanou zachovány:

$$H^{a,red} = H^a - (H_{H_2O} * W)$$

$$O^{a,red} = O^a - (O_{H_2O} * W)$$

$H^{a,red}$  ... redukovaná koncentrace vodíku (hm. %)

$O^{a,red}$  ... redukovaná koncentrace kyslíku (hm. %)

$O^a$  ... koncentrace kyslíku v původním vzorku (hm. %)

$H^a$  ... koncentrace vodíku v původním vzorku (hm. %)

$H_{H_2O}$  ... hmotnostní podíl vodíku ve vodě (-)

$O_{H_2O}$  ... hmotnostní podíl kyslíku ve vodě (-)

Koncentrace  $C^a$ ,  $N^a$ ,  $S^a$  v původním vzorku s redukovanou koncentrací  $H^{a,red}$  a  $O^{a,red}$  již společně tvoří reálné poměry v hořlavině. Ty je nutné ještě přepočítat, aby dohromady tvořily 100 % hořlaviny:

$$C^{daf} = \frac{C^a}{C^a + H^{a,red} + N^a + S^a + O^{a,red}} * 100$$

$$H^{daf} = \frac{H^{a,red}}{C^a + H^{a,red} + N^a + S^a + O^{a,red}} * 100$$

$C^{daf}$  ... koncentrace uhlíku v hořlavině (hm. %)

$H^{daf}$  ... koncentrace vodíku v hořlavině (hm. %)

$C^a$  ... koncentrace uhlíku v původním vzorku (hm. %)

$H^{a,red}$  ... redukovaná koncentrace vodíku (hm. %)

$N^a$  ... koncentrace dusíku v původním vzorku (hm. %)

$S^a$  ... koncentrace síry v původním vzorku (hm. %)

$O^{a,red}$  ... redukovaná koncentrace kyslíku (hm. %)

Následně byly analogicky dopočítány zbylé koncentrace  $N^{daf}$ ,  $S^{daf}$  a  $O^{daf}$  v hořlavině.

Pro přepočet koncentrace prvků C, H, N, S, O v hořlavině na koncentraci jednotlivých prvků v sušině je využito jednoduchého vztahu (popsán je pouze vzorový vztah pro C, analogicky byly následně dopočítány koncentrace  $H^{dr}$ ,  $N^{dr}$ ,  $S^{dr}$  a  $O^{dr}$  v sušině):

$$C^{dr} = \frac{w_{daf}^{dr} * C^{daf}}{100}$$

$C^{dr}$  ... koncentrace uhlíku v sušině (hm. %)

$C^{daf}$  ... koncentrace uhlíku v hořlavině (hm. %)

$w_{daf}^{dr}$  ... obsah hořlaviny v sušině (hm. %)

## 2.5 Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou

Stanovení spalného tepla bylo provedeno v kalorimetru IKA C 200 postupem respektujícím normu ČSN EN ISO 18125 Tuhá biopaliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti [6]. Princip spočívá ve spálení zvážení analytického vzorku v kyslíkové atmosféře za vysokého tlaku v nádobě kalorimetru.

### 2.5.1 Měření kalorimetrem IKA C 200

#### Přístroje a pomůcky:

- Kalorimetr IKA C 200 (manuální napouštění vody a kyslíku; měření v isoperibolickém, dynamickém, manuálním módu; rozkladná nádoba z vysokotlaké nerezové oceli)
- Nerezový spalovací kelímek
- Analytické laboratorní váhy Ohaus EP 114 Explorer pro (maximální váživost do 110 g, vážení s přesností na 0,1 mg)
- Standard kyseliny benzoové v tabletách o hmotnosti cca 0,5 g

#### Postup:

- Zásobní nádoba přístroje byla naplněna vodou a na žhavicí drát bylo přivázáno zapalovací bavlněné vlákno o definovaném spalném teple.
- Bylo naváženo přibližně 0,5-1 g vzorku biopaliva a vzorek byl vložen do spalovacího kelímku kalorimetru.
- Kalorimetrická bomba byla uzavřena, natlakována čistým kyslíkem a umístěna do kalorimetrické nádoby.
- Kalorimetr byl uzavřen a byl spuštěn program dynamického měření spalného tepla.
- Program: nastavení počátečních podmínek: 3,5 min (equalizing),  
zážeh zapalovacího bavlněného vlákna,  
celkový čas analýzy: 8,60 min.
- Po dokončení měřicího programu byla na displeji zobrazena hodnota spalného tepla v MJ.kg<sup>-1</sup> změřená na tři desetinná místa.
- Celkový výsledek byl vyčíslen jako průměr tří změřených hodnot spalných tepel a zaokrouhlen.
- Před měřením reálných vzorků byl kalorimetr standardizován pomocí tablet kyseliny benzoové.

### Přepočet spalného tepla původního vzorku

Naměřené hodnoty spalného tepla určené oběma kalorimetrickými metodami udávají spalné teplo původního vzorku  $HHV^a$ . Pro přepočet spalného tepla původního vzorku  $HHV^a$  na spalné teplo sušiny  $HHV^{dr}$  a spalné teplo hořlaviny  $HHV^{daf}$  bylo použito následujících vzorců [33]:

$$HHV^{dr} = \frac{HHV^a}{W_{dr}} * 100$$

$$HHV^{daf} = \frac{HHV^{dr}}{w_{daf}^{dr}} * 100$$

$HHV^{daf}$  ... spalné teplo hořlaviny (kJ.kg<sup>-1</sup>)

$HHV^{dr}$  ... spalné teplo sušiny (kJ.kg<sup>-1</sup>)

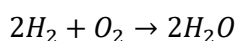
$HHV^a$  ... spalné teplo původního vzorku (kJ.kg<sup>-1</sup>)

$w_{daf}^{dr}$  ... podíl hořlaviny v sušině (= ztráta žíháním v sušině), (hm. %)

$W_{dr}$  ... obsah sušiny ve vzorku (hm. %)

### Výpočet výhřevnosti

Výhřevnost je definována jako spalné teplo uvolněné spálením 1 kg paliva snížené o kondenzační teplo vody vzniklé spalováním. Pro vypočtení výhřevnosti je tedy nutné stanovit množství vody vzniklé spalováním. Hoření vodíku za vzniku vody probíhá dle stechiometrické rovnice:



Pro výhřevnost původního vzorku  $LHV^a$  platí:

$$LHV^a = HHV^a - r_{H_2O}^{20^\circ C} * (W + 8,94 * \frac{H^a}{100})$$

$LHV^a$  ... výhřevnost původního vzorku (kJ.kg<sup>-1</sup>)

$HHV^a$  ... spalné teplo původního vzorku (kJ.kg<sup>-1</sup>)

$r_{H_2O}^{20^\circ C}$  ... výparné teplo vody při 20 °C, má hodnotu 2 454 (kJ.kg<sup>-1</sup>)

$W$  ... obsah vody ve vzorku (-)

$H^a$  ... obsah vodíku v původním vzorku (hmot. %)

Pro výhřevnost výpočet výhřevnosti sušiny  $LHV^d$  pak platí:

$$LHV^{dr} = HHV^{dr} - r_{H_2O}^{20^\circ C} * 8,94 * x_H^{dr}$$

Kde obsah vodíku v sušině  $x_H^{dr}$  je vypočten pomocí vzorce:

$$x_H^{dr} = \frac{H^{dr}}{100}$$

$LHV^{dr}$  ... výhřevnost sušiny ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )

$HHV^{dr}$  ... spalné teplo sušiny ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )

$r_{H_2O}^{20^\circ C}$  ... výparné teplo vody při  $20^\circ \text{C}$ , má hodnotu  $2\,454$  ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )

$x_H^{dr}$  ... obsah vodíku v sušině (-)

Pro přepočet z výhřevnosti sušiny na výhřevnost hořlaviny je využito níže uvedené rovnice:

$$LHV^{daf} = \frac{LHV^{dr}}{w_{daf}^{dr}} * 100$$

$LHV^{daf}$  ... výhřevnost hořlaviny ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )

$LHV^{dr}$  ... výhřevnost sušiny ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )

$w_{daf}^{dr}$  ... podíl hořlaviny v sušině (hm. %)

## 2.6 Stanovení obsahu prvků v popelu

Vzorek popela byl získán podle normy ČSN EN ISO 18 122 dle metody popsané výše. Popel byl rozetřen v misce a prosát přes síto o velikosti ok  $0,05$  mm.

Pro stanovení jednotlivých oxidů kovů byly použity postupy dle normy ČSN 44 1358 – Tuhá paliva – Stanovení složení popela.

### **SiO<sub>2</sub>**

Vzorek popela byl rozložen tavením s uhličitánem sodným v muflové peci. Tavenina byla loužena vodou a rozpustila se ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Vzorek byl odpařen do sucha s přidavkem kyseliny chlorovodíkové. Surový oxid křemičitý se zvážil a znovu se odpařil s přidavkem kyseliny fluorovodíkové a z rozdílu hmotností se stanovil obsah oxidu křemičitého.

### **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Část roztoku zbylého po stanovení SiO<sub>2</sub> byla přenesena do odměrné baňky a smíchána s roztokem hydroxylaminu hydrochloridu. Poté byla přidána směs hydroxylaminu hydrochloridu s octanem amonným a dipyridylem. Bylo upraveno pH roztoku a odměrná baňka byla doplněna vodou po rysku. Obsah železa byl měřen spektrofotometricky při vlnové délce  $525$  nm a je úměrný koncentraci železnatých iontů v roztoku.



### **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Část roztoku zbylého po stanovení SiO<sub>2</sub> byla přenesena do kádinky a byl přidán oxid hlinitý. pH roztoku bylo sníženo přidáním hydrogenuhličitanu sodného do slabého zákalu. Byla přidána kyselina chlorovodíková a roztok byl přelit do roztoku hydroxidu sodného. Směs byla 15 min zahřívána do tvorby sraženiny. Roztok byl zfiltrován a sraženina promývána roztokem hydroxidu sodného. Filtrát byl okyselen kyselinou chlorovodíkovou a byl přidán roztok chelatonu 3. Směs byla zneutralizována kyselinou chlorovodíkovou a octanovým pufrem. Po přidání xylenové oranže s chloridem sodným byla směs titrována octanem zinečnatým do červenooranžového zbarvení.

### **TiO<sub>2</sub>**

Část roztoku zbylého po stanovení SiO<sub>2</sub> byla přenesena do kádinky. Byla přidána kyselina sírová a odpařen vzniklý oxid sírový. Po ochlazení byla přidána voda a roztok byl povařen do rozpuštění solí. Do zchladlého roztoku byla přidána kyselina fosforečná, peroxid vodíku a roztok byl doplněn vodou. Obsah TiO<sub>2</sub> byl stanoven spektrofotometricky při 410 nm.

### **CaO**

Do kádinky byl odpipetován filtrát po stanovení SiO<sub>2</sub>, ke kterému byl přidán peroxodisíran amonný. Po promíchání a zahřátí na 50 °C byl přidán hydroxid amonný a několik kapek kyseliny chlorovodíkové. Následně byl přidán urotropin a roztok byl rozmíchán a zahřát k varu. Po odstátí v horké vodní lázni, byl za horka zfiltrován a zachycená sraženina byla promyta horkým roztokem urotropinu. Filtrát byl použit ke stanovení oxidu vápenatého a hořečnatého. Filtrát byl přenesen do titrační baňky a byl přidán fluorexon s dusičnanem draselným, hydroxid draselný a trietanolamin. Roztok byl titrován chelatonem 3 do vymizení fluorescence.

### **MgO**

Do titrační baňky byl přenesen filtrát po srážení urotropinem, filtrát byl zředěn horkou vodou, byl k němu přidán Schwarzenbachův pufr a triethanolamin. Roztok byl po přidání eriochromčerně T s chloridem sodným titrován chelatonem 3 do změny barvy z vínově červené do jasně modré.

### **SO<sub>3</sub>**

Do odpařovací misky byl navážen vzorek popela, ovlhčen vodou, promíchán a byla k němu následně přidána kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková. Obsah misky byl promíchán a do sucha odpařen ve vodní lázni. Poté byla přidána kyselina chlorovodíková a vzorek byl znovu odpařen. Následně byla přidána kyselina chlorovodíková, horká voda, roztok byl povařen a za horka zfiltrován. Sraženina na filtru byla promyta horkou vodou. Filtrát byl povařen a při varu byl přikapáván hydroxid amonný. Po usazení sraženiny byl roztok přefiltrován a sraženina na filtru byla promyta horkou vodou. Filtrát byl okyselen, povařen a srážen chloridem barnatým. Po usazení sraženiny byla opět provedena filtrace. Filtr se sraženinou byl přenesen do žíhacího kelímku a žíhán v peci při 850°C. Po vychladnutí byl kelímek se sraženinou síranu barnatého zvážen.

### Stanovení alkálií ( $\text{Na}_2\text{O}$ a $\text{K}_2\text{O}$ )

Do kelímku byl navážen vzorek popela, přidána kyselina sírová a fluorovodíková. Obsah byl zahříván do odpaření kyseliny, kdy se následně přidala kyselina dusičná a vzorek byl odpařen. Po ochlazení byla přidána destilovaná voda a vzorek byl ponechán v digestoři 30 min. Následně byl obsah převeden do kádinky, byla přidána kyselina chlorovodíková, vzorek byl zfiltrován a doplněn vodou.

Obsah  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  se následně stanovuje na plamenové fotometru, a to při 589 nm oxid sodný a při 767 nm oxid draselný.

### $\text{P}_2\text{O}_5$

Ke stanovení oxidu fosforečného byl použit filtrát po odstranění oxidu křemičitého, do kterého byl přidán hydroxid amonný. Vzniklá sraženina byla rozpuštěna kyselinou dusičnou a roztok byl zahřát k varu, bylo přidáno molybdenové činidlo a vzorek byl ponechán 2 hodiny v digestoři. Vzniklá sraženina byla zfiltrována, promyta roztokem dusičnanu draselného a byl přidán indikátor fenoltalein. Vzorek byl titrován kyselinou dusičnou do vymizení růžového zbarvení.

## 2.7 Výsledky měření a vypočtené výsledky

V této části zprávy jsou přehledně uvedeny kompletně zjištěné vlastnosti vybraných paliv.

### Stanovení obsahu vody a sušiny

Tab. 4: Stanovení obsahu vody a sušiny.

|                        | Obsah vody<br>v původním vzorku | Obsah vody<br>v analytickém vzorku | Obsah sušiny |
|------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------|
| <b>Vzorek</b>          | %                               | %                                  | %            |
| Obilné plevy           | 14,45                           | 5,75                               | 85,55        |
| Řepková sláma          | 8,35                            | 5,85                               | 91,65        |
| Kukuřice               | 8,75                            | 4,84                               | 91,25        |
| Miscanthus             | 8,93                            | 3,17                               | 91,07        |
| Slunečnice             | 11,54                           | 4,97                               | 88,46        |
| Energokompost          | 9,79                            | 6,90                               | 90,21        |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 8,82                            | 6,56                               | 91,18        |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 10,79                           | 7,39                               | 89,21        |
| Digestát               | 11,42                           | 9,26                               | 88,58        |
| Křídlatka rostlina     | 8,09                            | 4,46                               | 91,91        |
| Smrkové dřevo          | 7,32                            | 3,00                               | 92,68        |

## Stanovení obsahu popela a hořlaviny v sušině

Tab. 5: Stanovení obsahu popela a hořlaviny v sušině.

|                        | Obsah popela<br>v původním vzorku | Obsah popela<br>sušiny | Obsah hořlaviny<br>v sušině |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>Vzorek</b>          | %                                 | %                      | %                           |
| Obilné plevy           | 4,91                              | 5,74                   | 94,26                       |
| Řepková sláma          | 8,24                              | 8,99                   | 91,01                       |
| Kukuřice               | 6,21                              | 6,81                   | 93,19                       |
| Miscanthus             | 1,91                              | 2,10                   | 97,90                       |
| Slunečnice             | 7,93                              | 8,97                   | 91,03                       |
| Energokompost          | 19,82                             | 21,98                  | 78,02                       |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 36,92                             | 40,49                  | 59,51                       |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 35,73                             | 40,05                  | 59,95                       |
| Digestát               | 15,79                             | 17,82                  | 82,18                       |
| Křídlatka rostlina     | 6,44                              | 7,00                   | 93,00                       |
| Smrkové dřevo          | 0,40                              | 0,43                   | 99,57                       |

## Stanovení prchavé hořlaviny

Tab. 6: Stanovení prchavé hořlaviny.

|                        | Prchavá hořlavina<br>v původním vzorku | Prchavá hořlavina<br>v hořlavině | Prchavá hořlavina v<br>sušině |
|------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| <b>Vzorek</b>          | %                                      | %                                | %                             |
| Obilné plevy           | 68,16                                  | 84,52                            | 79,67                         |
| Řepková sláma          | 69,61                                  | 83,45                            | 75,95                         |
| Kukuřice               | 71,27                                  | 83,81                            | 78,10                         |
| Miscanthus             | 76,01                                  | 85,24                            | 83,46                         |
| Slunečnice             | 66,28                                  | 82,31                            | 74,93                         |
| Energokompost          | 53,61                                  | 76,17                            | 59,43                         |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 46,73                                  | 86,12                            | 51,25                         |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 46,06                                  | 86,11                            | 51,63                         |
| Digestát               | 58,14                                  | 79,86                            | 65,63                         |
| Křídlatka rostlina     | 69,88                                  | 81,76                            | 76,03                         |
| Smrkové dřevo          | 78,04                                  | 84,56                            | 84,20                         |

## Elementární analýza

Tab. 7: Obsah prvků v původním vzorku.

| Vzorek                 | Obsah prvků v původním vzorku (%) |      |      |       |        |         |
|------------------------|-----------------------------------|------|------|-------|--------|---------|
|                        | C                                 | H    | N    | O     | S      | Cl      |
| Obilné plevy           | 38,47                             | 6,27 | 1,77 | 34,00 | 0,13   | 0,129   |
| Řepková sláma          | 41,61                             | 6,35 | 1,15 | 33,96 | 0,33   | 0,0637  |
| Kukuřice               | 41,61                             | 6,65 | 1,74 | 34,92 | 0,12   | 0,1065  |
| Miscanthus             | 43,79                             | 6,11 | 0,14 | 39,08 | 0,03   | 0,1306  |
| Slunečnice             | 42,40                             | 6,16 | 1,71 | 30,02 | 0,24   | 0,0046  |
| Energokompost          | 38,51                             | 4,69 | 1,83 | 25,11 | 0,24   | 0,0888  |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 28,17                             | 4,77 | 4,15 | 15,92 | 1,25   | 0,0534  |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 27,31                             | 4,55 | 4,34 | 16,44 | 0,85   | 0,0573  |
| Digestát               | 37,04                             | 5,1  | 1,78 | 28,46 | 0,42   | 0,3918  |
| Křídlatka rostlina     | 42,60                             | 5,87 | 0,51 | 36,44 | 0,05   | 0,0279  |
| Smrkové dřevo          | 45,83                             | 6,71 | 0,03 | 39,72 | <0,003 | <0,0005 |

Tab. 8: Obsah prvků v hořlavině.

| Vzorek                 | Obsah prvků v hořlavině (%) |      |      |       |        |
|------------------------|-----------------------------|------|------|-------|--------|
|                        | C                           | H    | N    | O     | S      |
| Obilné plevy           | 47,71                       | 7,78 | 2,20 | 42,16 | 0,16   |
| Řepková sláma          | 49,88                       | 7,61 | 1,38 | 40,72 | 0,40   |
| Kukuřice               | 48,93                       | 7,82 | 2,05 | 41,06 | 0,14   |
| Miscanthus             | 49,12                       | 6,85 | 0,16 | 43,83 | 0,03   |
| Slunečnice             | 52,66                       | 7,65 | 2,12 | 37,28 | 0,30   |
| Energokompost          | 54,71                       | 6,66 | 2,60 | 35,67 | 0,35   |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 51,92                       | 8,79 | 7,65 | 29,34 | 2,30   |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 51,06                       | 8,51 | 8,11 | 30,74 | 1,58   |
| Digestát               | 50,88                       | 7,01 | 2,45 | 39,1  | 0,57   |
| Křídlatka rostlina     | 49,84                       | 6,87 | 0,60 | 42,63 | 0,05   |
| Smrkové dřevo          | 49,66                       | 7,27 | 0,03 | 43,04 | <0,003 |

Tab. 9: Obsah prvků v sušině.

| Vzorek                 | Obsah prvků v sušině (%) |      |      |       |        |
|------------------------|--------------------------|------|------|-------|--------|
|                        | C                        | H    | N    | O     | S      |
| Obilné plevy           | 44,97                    | 7,33 | 2,07 | 39,74 | 0,15   |
| Řepková sláma          | 45,40                    | 6,93 | 1,26 | 37,06 | 0,36   |
| Kukuřice               | 45,60                    | 7,29 | 1,91 | 38,26 | 0,13   |
| Miscanthus             | 48,09                    | 6,71 | 0,16 | 42,91 | 0,03   |
| Slunečnice             | 47,94                    | 6,96 | 1,93 | 33,94 | 0,27   |
| Energokompost          | 42,68                    | 5,20 | 2,03 | 27,83 | 0,27   |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 30,90                    | 5,23 | 4,55 | 17,46 | 1,37   |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 30,61                    | 5,10 | 4,86 | 18,43 | 0,95   |
| Digestát               | 41,81                    | 5,76 | 2,01 | 32,13 | 0,47   |
| Křídlatka rostlina     | 46,35                    | 6,39 | 0,56 | 39,65 | 0,05   |
| Smrkové dřevo          | 49,45                    | 7,24 | 0,03 | 42,85 | <0,003 |

## Stanovení spalného tepla a výpočet výhřevnosti

Tab. 10: Spalné teplo pro surový vzorek, hořlavinu a sušinu.

| Vzorek                 | Spalné teplo<br>surového vzorku | Spalné teplo hořlaviny | Spalné teplo sušiny |
|------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------|
|                        | MJ/kg                           | MJ/kg                  | MJ/kg               |
| Obilné plevy           | 15,98                           | 19,82                  | 18,68               |
| Řepková sláma          | 16,23                           | 19,46                  | 17,71               |
| Kukuřice               | 17,09                           | 20,10                  | 18,73               |
| Miscanthus             | 17,15                           | 19,24                  | 18,84               |
| Slunečnice             | 17,61                           | 21,87                  | 19,91               |
| Energokompost          | 15,00                           | 21,32                  | 16,63               |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 12,09                           | 22,28                  | 13,26               |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 12,49                           | 23,35                  | 14,00               |
| Digestát               | 14,86                           | 20,41                  | 16,77               |
| Křídlatka rostlina     | 16,61                           | 19,44                  | 18,08               |
| Smrkové dřevo          | 17,73                           | 19,21                  | 19,13               |

Tab. 11: Výhřevnost pro surový vzorek, hořlavinu a sušinu.

| Vzorek                 | Výhřevnost surového vzorku | Výhřevnost hořlaviny | Výhřevnost sušiny |
|------------------------|----------------------------|----------------------|-------------------|
|                        | MJ/kg                      | MJ/kg                | MJ/kg             |
| Obilné plevy           | 14,26                      | 18,11                | 17,07             |
| Řepková sláma          | 14,64                      | 17,79                | 16,19             |
| Kukuřice               | 15,42                      | 18,38                | 17,13             |
| Miscanthus             | 15,6                       | 17,74                | 17,37             |
| Slunečnice             | 15,99                      | 20,19                | 18,38             |
| Energokompost          | 13,74                      | 19,85                | 15,49             |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 10,83                      | 20,35                | 12,11             |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 11,24                      | 21,49                | 12,88             |
| Digestát               | 13,46                      | 18,87                | 15,51             |
| Křídlatka rostlina     | 15,13                      | 17,93                | 16,68             |
| Smrkové dřevo          | 16,09                      | 17,62                | 17,54             |

## Chemický rozbor popela – oxidy

Tab. 12: Chemický rozbor popela – oxidy.

| Vzorek                 | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO   | Cao   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| jednotka               | %                | %                | %                              | %                              | %    | %     | %     | %                 | %                | %               | %                             |
| Obilné plevy           | 43,70            | 0,28             | 2,99                           | 2,38                           | 0,11 | 5,57  | 5,17  | 1,10              | 11,91            | 2,09            | 1,26                          |
| Řepková sláma          | 17,61            | 0,34             | 1,66                           | 1,64                           | 0,08 | 18,81 | 1,86  | 2,97              | 14,39            | 10,31           | 1,29                          |
| Kukuřice               | 42,86            | 0,16             | 1,02                           | 1,41                           | 0,12 | 8,37  | 4,84  | 1,41              | 16,08            | 1,09            | 1,30                          |
| Miscanthus             | 43,28            | 0,23             | 0,19                           | 1,44                           | 0,31 | 7,88  | 9,32  | 2,86              | 5,32             | 2,28            | 0,88                          |
| Slunečnice             | 20,68            | 0,23             | 2,80                           | 1,36                           | 0,07 | 6,85  | 13,30 | 8,51              | 12,19            | 5,30            | 1,30                          |
| Energokompost          | 40,14            | 0,55             | 2,93                           | 4,34                           | 0,26 | 12,00 | 13,72 | 1,37              | 5,21             | 2,02            | 1,30                          |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 33,59            | 1,50             | 4,08                           | 11,83                          | 0,15 | 6,11  | 5,71  | 1,33              | 1,47             | 7,93            | 1,32                          |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 35,52            | 1,26             | 5,57                           | 16,15                          | 0,17 | 6,28  | 5,84  | 1,28              | 1,76             | 0,43            | 1,26                          |
| Digestát               | 25,36            | 0,09             | 2,13                           | 2,33                           | 0,30 | 15,72 | 12,71 | 3,03              | 8,19             | 1,83            | 1,32                          |
| Křídlatka rostlina     | 35,47            | 0,76             | 4,14                           | 2,62                           | 0,28 | 8,44  | 8,18  | 1,88              | 4,88             | 3,61            | 1,31                          |
| Smrkové dřevo          | 30,82            | 0,34             | 4,68                           | 1,74                           | 6,19 | 10,35 | 11,96 | 0,75              | 3,27             | 8,71            | 1,04                          |

Tab. 13: Chemický rozbor popela – přepočet pro čisté prvky.

| Vzorek                 | Si    | Ti   | Al   | Fe    | Mn   | Mg    | Ca   | Na   | K     | S    | P    |
|------------------------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| jednotka               | %     | %    | %    | %     | %    | %     | %    | %    | %     | %    | %    |
| Obilné plevy           | 20,43 | 0,17 | 1,58 | 1,66  | 0,08 | 3,36  | 3,76 | 0,82 | 9,89  | 0,84 | 0,55 |
| Řepková sláma          | 8,23  | 0,20 | 0,88 | 1,15  | 0,06 | 11,35 | 1,35 | 2,20 | 11,95 | 4,13 | 0,56 |
| Kukuřice               | 20,03 | 0,09 | 0,54 | 0,98  | 0,09 | 5,05  | 3,52 | 1,05 | 13,35 | 0,44 | 0,57 |
| Miscanthus             | 20,23 | 0,14 | 0,10 | 1,01  | 0,24 | 4,75  | 6,78 | 2,13 | 4,42  | 0,91 | 0,38 |
| Slunečnice             | 9,67  | 0,14 | 1,48 | 0,95  | 0,05 | 4,13  | 9,68 | 6,31 | 10,12 | 2,12 | 0,57 |
| Energokompost          | 18,76 | 0,33 | 1,55 | 3,04  | 0,20 | 7,24  | 9,98 | 1,02 | 4,33  | 0,81 | 0,57 |
| Kal ČOV Karlovy Vary   | 15,70 | 0,90 | 2,16 | 8,28  | 0,12 | 3,69  | 4,16 | 0,99 | 1,22  | 3,18 | 0,57 |
| Kal ČOV Velké Meziříčí | 16,60 | 0,76 | 2,95 | 11,29 | 0,13 | 3,79  | 4,25 | 0,95 | 1,46  | 0,17 | 0,55 |
| Digestát               | 11,85 | 0,05 | 1,13 | 1,63  | 0,23 | 9,48  | 9,25 | 2,25 | 6,80  | 0,73 | 0,58 |
| Křídlatka rostlina     | 16,58 | 0,45 | 2,19 | 1,83  | 0,22 | 5,09  | 5,95 | 1,39 | 4,05  | 1,45 | 0,57 |
| Smrkové dřevo          | 14,41 | 0,20 | 2,48 | 1,22  | 4,79 | 6,24  | 8,70 | 0,56 | 2,72  | 3,49 | 0,45 |

Peletizované posklizňové zbytky vykazují přibližně stejnou hodnotu sypané hmotnosti jako čistírenský kal. V dalších parametrech se oba materiály nicméně výrazně odlišují, což je dáno jejich původem. Obsah popela je výrazně vyšší v případě čistírenského kalu ( $A^d = 40,3 \%$ ) oproti posklizňovým zbytkům ( $A^d = 3,82 \%$ ). Posklizňové zbytky zrnin vykazují výrazně vyšší podíl prchavé hořlaviny ( $V^d = 79,77 \%$ ) oproti čistírenským kalům ( $V^d = 50,1 \%$ ). Materiály se liší i obsahem energie. Hodnota spalného tepla je podstatně vyšší u posklizňových zbytků ( $Q_s^d = 18,78 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) oproti čistírenským kalům ( $Q_s^d = 14,29 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Rozdíl je dán podstatně vyšším obsahem hořlaviny a vyšším podílem balastu ve vzorku posklizňových zbytků. Tuto skutečnost odráží i výsledky stanovení elementárního složení jednotlivých materiálů, kdy posklizňové zbytky vykazují vyšší obsah uhlíku, vodíku a kyslíku. Z technologického hlediska je potřeba zdůraznit vyšší obsah síry ( $S^d = 0,8 \%$ ) a dusíku ( $N^d = 3,9\%$ ) v čistírenském kalu. Obsah dusíku v posklizňových zbytcích je oproti kalům poloviční ( $N^d = 1,9\%$ ). Obsah síry v posklizňových zbytcích je minimální, na hranici použité analytické metody.

### 3. Experimentální hodnocení koncentrace a velikostní distribuce jemných částic <PM<sub>10</sub>

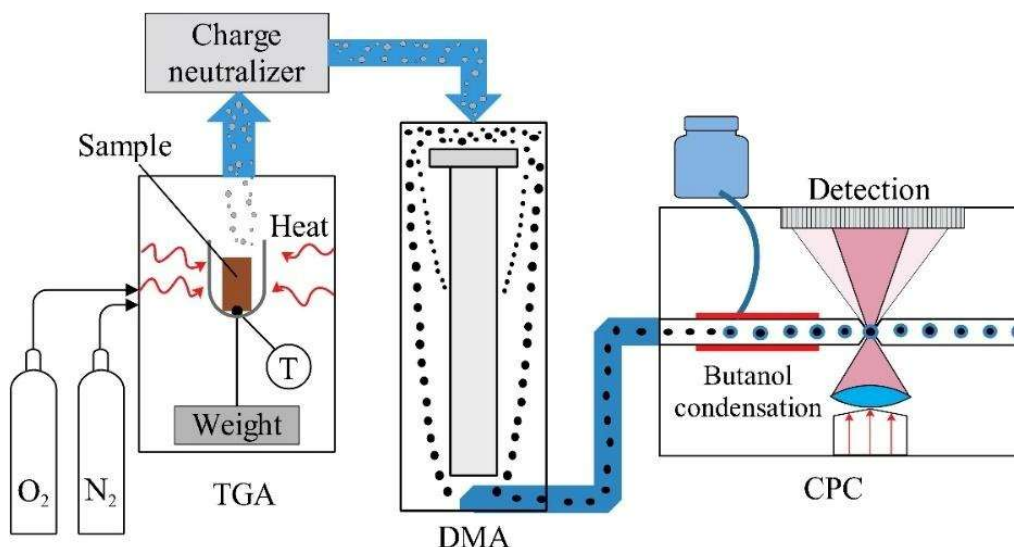
Součástí výzkumné oblasti zaměřené na emise tuhých znečišťujících látek se zaměřením na PM<sub>10</sub> a menší, je mimo jiné také oblast hodnocení **koncentrace a velikostní distribuce jemných částic <PM<sub>10</sub> při simulovaném rozkladu** při simulovaném rozkladu v TGA a současném on-line měření produkce TZL. **Ta** se zaměřuje na studium vlivu podmínek termického rozkladu, zejména teploty, rychlosti ohřevu, vlhkosti paliva a obsahu kyslíku na tvorbu emisí tuhých znečišťujících látek.

Problematika těchto jemných částic produkovaných v průběhu spalování biomasy je významná vzhledem ke zdravotním rizikům, která jsou přičítána vdechování částic menších jak 500 nm. Při spalování tuhých paliv jsou ve spalinách s velkou četností významně zastoupeny částice s velikostí 50–400 nm.

Prvotním krokem bylo sestavení měřicí trati a propojení termogravimetrického analyzátoru a přístroje pro identifikaci částic, nastavení měřicí metody. Jedná se o sestavení unikátní trati pro vyhodnocování části z rozkladu biomasy.

Pro podrobné sledování emise jemných částic během termického rozkladu bude využito spojení termogravimetrického analyzátoru (TGA, NETZSCH Jupiter F3) a přístroje pro identifikaci částic firmy TSI (Obr. 1). Výhodou této aparatury je, že analyzovány jsou veškeré uvolněné částice. Testované vzorky biomasy (50 mg) jsou umístěny do tepelně odolného kelímku a následně do přístroje TGA, kde jsou ohřáty z pokojové teploty až na požadovanou teplotu dle přesně definované rychlosti ohřevu. Pro pilotní měření byla zvolena teplota 600 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Krátce po zahájení ohřevu se hmotnost vzorků začne snižovat, což je podrobně zaznamenáváno velice citlivými vahami analyzátoru. Po dosažení této teploty je pec ponechána samovolnému ochlazení. Během ohřevu proudí kolem kelímku se vzorkem plyn rychlostí 300 ml/min. Atmosféra v přístroji je vytvářena smícháním dusíku a kyslíku z tlakových lahví tak, že je možno nastavit libovolný poměr od čistě redukční (0 % O<sub>2</sub>) po atmosféru podobnou vzduchu (21 % O<sub>2</sub>). Nosný plyn s rozptýlenými částicemi z termického rozkladu je dále veden do přístroje na identifikaci částic nerezovou, uzemněnou trubičkou, neboť krátce po svém vzniku je většina částic elektricky nabitá a zejména ultrajemné částice jsou elektrickými silami silně ovlivňovány. Jedná se o klíčovou část celé tratě, kdy je třeba veškeré částice převést k analýze.





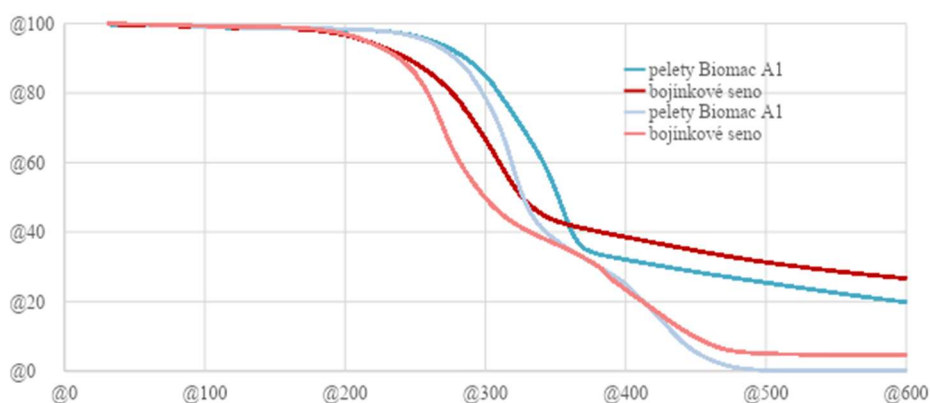
Obr. 1: Schéma měřicí aparatury.

Spaliny s částicemi jsou nejprve roztrženy podle průměrů. Každá částice může nést jeden či více elementárních nábojů, nebo může být elektricky neutrální, přičemž je zde silná závislost na průměru částice. Menší částice jsou převážně neutrální, větší částice pak často nesou náboj vícenásobný. Této elektrostatické rovnováhy však aerosol přirozeně dosáhne až po určité době. Neutralizátor náboje na vstupu do přístroje zajišťuje předpokládané a matematicky jasně definované rozložení náboje aerosolu během okamžiku pomocí měkkého rentgenového záření.

Diferenční třídič mobility částic (DMA) dokáže klasifikovat částice dle jejich elektrické mobility, která závisí především na počtu elementárních nábojů a průměru částice. DMA se skládá ze dvou vertikálních koncentrických elektrod, mezi něž je shora přiveden měřený aerosol. Větší částice sice mají pravděpodobně vyšší počet nábojů a působí na ně tedy silnější elektrická síla, zároveň však jejich pohybu klade vzduch větší odpor. Výsledkem je, že se malé částice usadí v horní části elektrody, kdežto větší až těsně před výstupem. Pouze částice s přesně definovaným průměrem (respektive elektrickou mobilitou) mají dráhu zakřivenou právě do výstupního otvoru, kterým dále proudí již jen monodisperzní aerosol. Proměnlivým napětím na elektrodách lze měnit průměr vystupujících částic a třídit je v širokém intervalu průměrů. Námi sledovaný interval zahrnuje částice o průměru 18–545 nm.

Sledované částice jsou však příliš malé na to, aby mohly být spolehlivě změřeny optickou cestou (vlnová délka fialového světla je asi 400 nm). V kondenzačním čítači částic (CPC) prochází aerosol atmosférou zcela nasycenou parami butanolu. V kondenzátoru jsou páry zchlazeny, atmosféra přesycena a butanol pak kondenzuje na částicích, které slouží jako nukleační jádra. Tím dochází ke zvětšení průměru částic, které jsou následně snadněji detekovatelné. Výstupem spolupráce mezi DMA a CPC je velikostní distribuce částic, kdy je každému průměru částice přiřazena příslušná koncentrace.

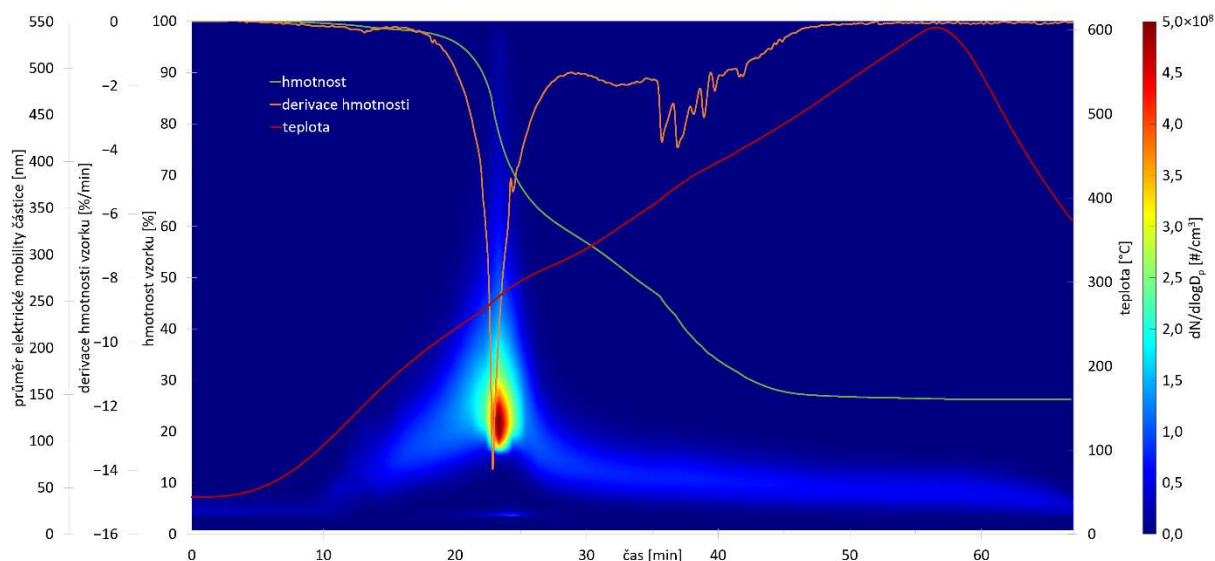
Kvůli homogenizaci budou všechny vzorky pomlety na rotačním rychlomlýnku se sítím s velikostí ok 0,5 mm a následně sušeny 12 hodin v peci při 105 °C. Ještě v peci musí být nádoby se vzorkem neprodyšně uzavřeny, aby nedocházelo k opětovnému pohlcování vzdušné vlhkosti. Z pilotních testů vyplývá, že přesto k drobné absorpci (maximálně 1 %) dochází při přenosu vzorků ze vzorkovnice do kelímku. Jako optimální se ukázala hmotnost vzorků 50 mg.



Obr. 2: Úbytek hmotnosti při tepelném rozkladu dřeva a bojínkového sena.

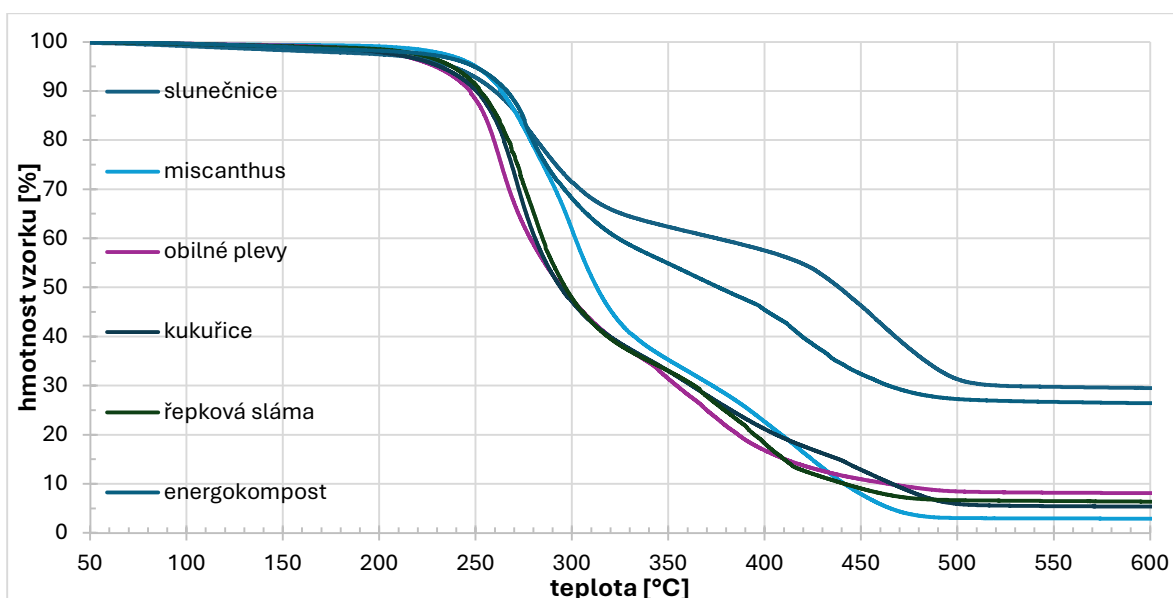
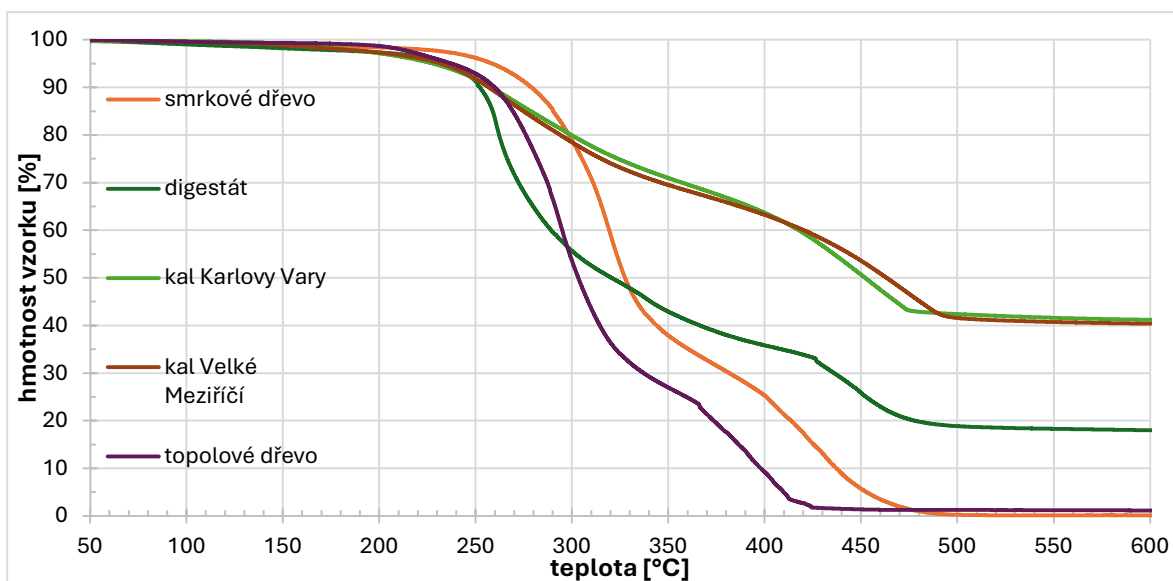
Pro nastavení metody byly použity referenční materiály, které byly dostupné – dřevní pelety a pelety ze sena. Každý vzorek byl testován dvakrát – při atmosférickém obsahu kyslíku (21 % O<sub>2</sub>, 79 % N<sub>2</sub>) a v čistém dusíku (pyrolýza). Pro eliminaci případného zbytkového kyslíku byla při pyrolýze spalovací komora třikrát evakuována a následně opět zaplněna dusíkem. Výsledky z termogravimetrického analyzátoru jsou vidět na Obr.č. 2. Modrou barvou je znázorněn vzorek měkkého dřeva (pelety Biomac A1), červeně je zobrazeno bojínkové seno, tmavší barvou pak bezkyslíkatá atmosféra. Až do 200 °C je trend podobný, dochází pouze k uvolnění malého množství vlhkosti. Až do asi 235 °C je úbytek hmotnosti bojínku nezávislý na množství kyslíku. Dřevo je zjevně tepelně odolnější – efekt kyslíku není patrný až do 270 °C. Nad těmito teplotami však již kyslík napomáhá hoření a nastává rapidní úbytek hmotnosti. S kyslíkem v atmosféře je hoření dokončeno při 500 °C, zbytková hmotnost je nespálitelný popel. Bez přítomnosti kyslíku je dekompozice mnohem pozvolnější. Jelikož tuhý uhlík nemůže oxidovat, není rozklad dokončen ani při 600 °C.

Pro vyhodnocení výsledků byla zvolena kombinace dvou přístupů. Ta se skládala z klasické termogravimetrie (TG) a derivační termografie (DTG). TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu. Na ose x je vynesena teplota vzorku ve °C a na ose y hmotnost (v % celkové hmotnosti navážky). TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost). Po dosažení určité teploty nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují úbytky hmotnosti. DTG křivka je od TG křivky odvozena zderivováním  $m = f(T)$ . Tedy derivační termogravimetrická křivka má tvar  $dm/dt = f(T)$ . Tato metoda je vhodnější než klasická pro stanovení změn hmotnosti, které v průběhu děje proběhly těsně za sebou. Křivka DTG neobsahuje prodlevy a zlomy, ale píky, jako tomu je i u DTA (diferenční termické analýzy). Inflexní body zlomů u křivky TG odpovídají vrcholům píků u křivky DTG na teplotní ose. Průběh TG křivky je pro ilustraci zobrazen na Obr. 3 zeleně, průběh DTG křivky oranžově.



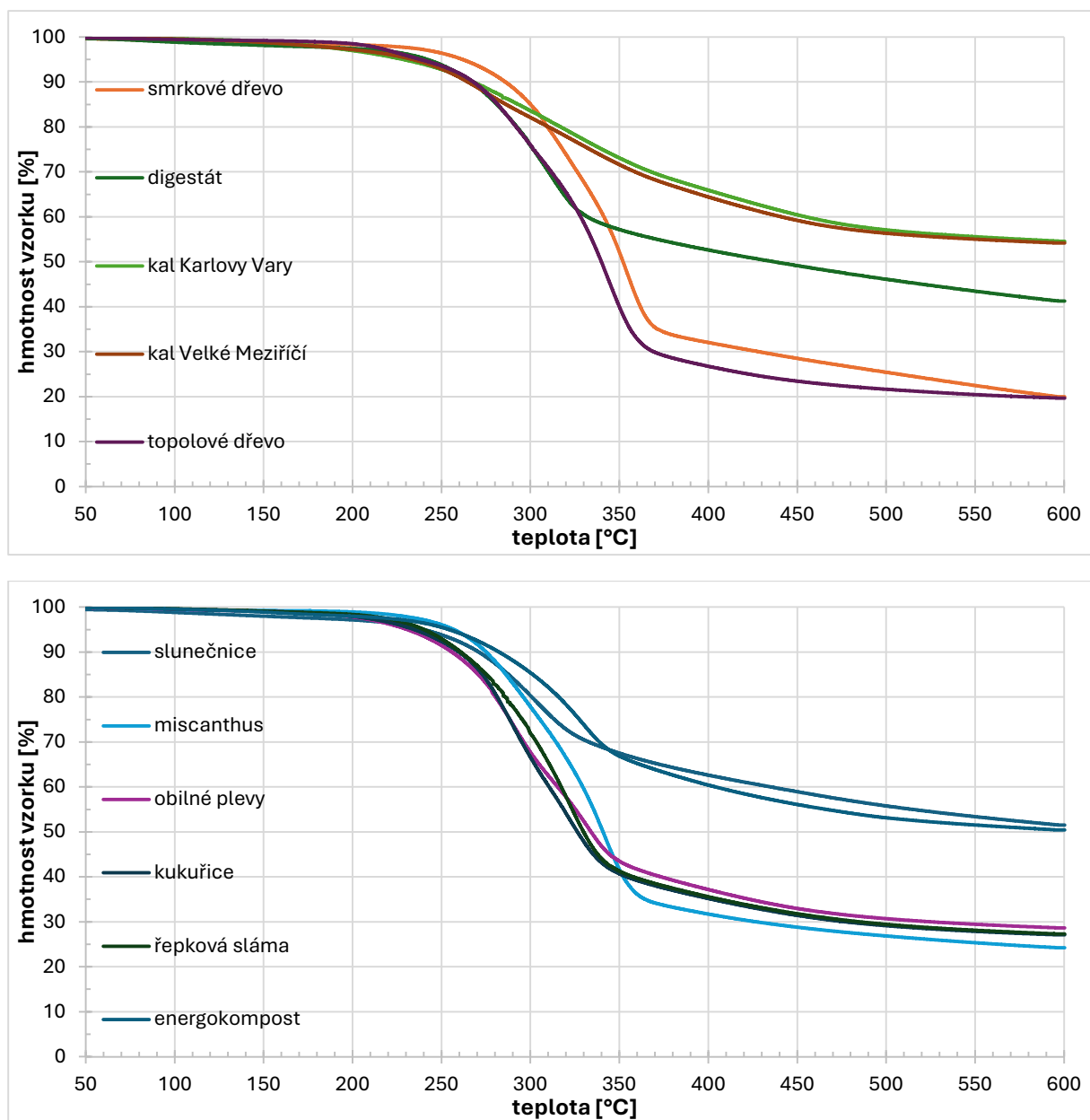
Obr. 3: Graf měřených veličin při spalování energokompostu v atmosféře s 21 %  $O_2$  a 79 %  $N_2$ .

Chování vzorků při zvýšené teplotě bylo studováno v termogravimetrickém analyzátoru (TGA, NETZSCH Jupiter F3). Zde byly předem vysušené, 50mg vzorky paliv ohřívány z pokojové teploty až na 600 °C konstantní rychlostí 10 K/min a poté ponechány samovolnému chladnutí. Testy probíhaly jak v čistém dusíku, tak i v atmosféře podobné vzduchu (tj. 21 %  $O_2$ , 79 %  $N_2$ ), pro pokrytí obou extrémů, jež mohou při reálném spalování nastat. Atmosféra byla vytvořena plyny z tlakových lahví a jejich průtok byl v součtu vždy 300 ml/min. Směs těchto plynů a vzniklých produktů všech skupenství pokračovala do následujícího přístroje k dalším analýzám (viz níže). V případě biomasy dochází při termolýze k uvolňování značného množství plynných produktů, což se projevuje snižováním hmotnosti vzorku v analyzátoru. Úbytek hmotnosti silně závisí na teplotě a ze simultánního měření a záznamu hmotnosti vzorku a teploty lze tedy hodnotit tepelnou odolnost vzorku, množství uvolňovaného materiálu a příslušnou teplotu apod. Výsledky termogravimetrických analýz pro veškerá paliva jsou souhrnně zobrazeny v navazujících grafech. Obr. 4 a 5: Graf zobrazuje hmotnostní úbytek při řízeném tepelném rozkladu paliva v oxidační atmosféře, Obr. 6 a 7: Grafy potom zobrazuje výsledky rozkladu v redukční atmosféře.



Obr. 4 a 5: Grafy křivky úbytků hmotností zkoumaných paliv při termogravimetrické analýze v atmosféře s 21 % O<sub>2</sub> a 79 % N<sub>2</sub>.

Tepelný rozklad vzorků v atmosféře s 21 % O<sub>2</sub>, tedy oxidační atmosféře, lépe vystihuje podmínky spalování v reálném zařízení, obzvláště potom spalování prchavé hořlaviny, tedy chemické reakce na rozhraní plyn/plyn. Rychlost ohřevu je v reálném zařízení výrazně vyšší, proto nelze výsledky TGA analýzy přímo vztáhnout na spalování v kotli nebo krbové vložce. Redukční podmínky tepelného rozkladu, tedy rozklad za absence okysličovacího činidla ve formě O<sub>2</sub>, jsou nejlépe popsány právě rozkladem v inertní dusíkové atmosféře. V reálných spalovacích zařízeních se redukční spalovací podmínky vyskytují převážně na povrchu částic, v jádru plamene a za spalovací komorou, kde obsah kyslíku výrazně klesá. Z porovnání výsledků analýz jednotlivých paliv s referenčním palivem (smrkové dřevo ve formě certifikovaných pelet) lze vyvodit určité závěry z hlediska chování paliv při spalování v reálném zařízení.



Obr. 6 a 7: Grafy křivky úbytků hmotností zkoumaných paliv při termogravimetrické analýze v redukční atmosféře.

Z hlediska termogravimetrické analýzy nebyly mezi vzorky obou kalů významné rozdíly a oba se vyznačovaly pozvolným rozkladem a vysokým podílem nespalitelných složek. Naopak minimum popela obsahují dřeviny, tedy smrkové a topolové dřevo, zde je však pozorovatelný rozdíl v teplotní odolnosti. Obilné plevy se pak ze všech vzorků rozkládaly nejprudčeji a při nejnižší teplotě. Charakteristické hodnoty všech zkoumaných vzorků jsou uvedeny v tab. 14 na následující straně.

Přítomnost kyslíku obecně napomáhá rychlejšímu rozkladu (navíc při nižších teplotách), a to i v teplotách nedostatečných pro klasické hoření. Prudký rozklad dřeva a některých agropaliv značí dobré reakční vlastnosti, snadnější uvolňování prchavé hořlaviny a tím i vzněcování paliva. Naopak u obou kalů, slunečnice a do jisté míry i energokompostu a digestátu je rozklad pozvolnější, což se při spalování v reálném zařízení může projevit problematickým vzněcováním paliva, „zadušením“ plamene při přikládání, a tím i následným lokálním zvýšením emisí CO a sazí.

Spaliny vzniklé v TGA byly dále vedeny do soustavy přístrojů firmy TSI. Ten dokáže nejen určovat početní koncentraci částic v analyzovaném plynu, ale také vyhodnotit jejich velikostní distribuci. K tomu jsou částice nejprve roztřízeny v zařízení SMPS 3080 na základě jejich elektrické mobility. Nejsou však roztřízeny najednou, nýbrž proměnným napětím mezi elektrodami. Monodisperzní aerosol dále pokračuje do přístroje CPC 3775 ke stanovení koncentrace. Protože velká část vzniklých částic je opticky nedetekovatelných, je průměr částic uměle zvětšen nakondenzováním butanolu na jejich povrch. Díky tomu je sledované rozmezí velikostí částic 18–545 nm s časovým rozlišením 60 sekund. Níže uvedená již zmíněná tabulka 14 zobrazuje souhrnné výsledky všech analýz, tedy jak pro oxidační, tak pro redukční podmínky tepelného rozkladu. Celkové počty emitovaných částic z rozsahu 18–545 nm jsou graficky znázorněny dále v této zprávě.

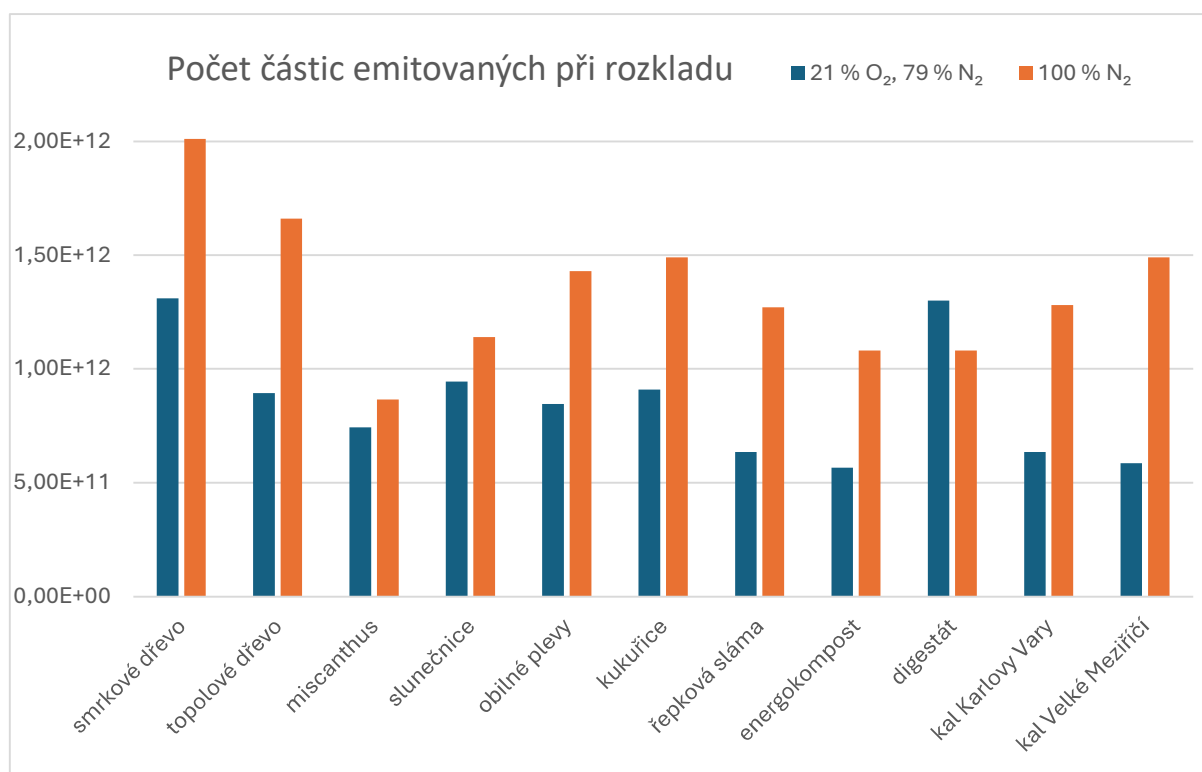
*Tab. 14: Souhrnné výsledky analýz jednotlivých paliv v oxidační i redukční atmosféře.*

| vzorek             | 21 % O <sub>2</sub> , 79 % N <sub>2</sub> |                             |                        |                          | 100 % N <sub>2</sub> |                              |                        |                          |
|--------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|
|                    | počet<br>částic                           | teplota<br>maxima<br>částic | max<br>úbytek<br>hmot. | teplota<br>max<br>úbytku | počet<br>částic      | teplota<br>maxim<br>a částic | max<br>úbytek<br>hmot. | teplota<br>max<br>úbytku |
|                    | [#]                                       | [°C]                        | [%/min]                | [°C]                     | [#]                  | [°C]                         | [%/min]                | [°C]                     |
| slunečnice         | 9,44E+11                                  | 290                         | -5,71                  | 274                      | 1,14E+12             | 322                          | -3,91                  | 302                      |
| smrkové dřevo      | 1,31E+12                                  | 306                         | -14,01                 | 320                      | 2,01E+12             | 373                          | -10,43                 | 354                      |
| digestát           | 1,30E+12                                  | 283                         | -17,13                 | 262                      | 1,08E+12             | 322                          | -5,79                  | 311                      |
| miscanthus         | 7,43E+11                                  | 330                         | -11,33                 | 300                      | 8,66E+11             | 366                          | -9,71                  | 342                      |
| obilné plevy       | 8,45E+11                                  | 296                         | -17,33                 | 263                      | 1,43E+12             | 327                          | -6,43                  | 291                      |
| kal Karlovy Vary   | 6,35E+11                                  | 285                         | -3,20                  | 433                      | 1,28E+12             | 342                          | -2,17                  | 322                      |
| kukuřice           | 9,09E+11                                  | 303                         | -17,06                 | 271                      | 1,49E+12             | 327                          | -7,29                  | 293                      |
| kal Velké Meziříčí | 5,85E+11                                  | 290                         | -2,92                  | 266                      | 1,49E+12             | 356                          | -2,34                  | 278                      |
| řepková sláma      | 6,35E+11                                  | 312                         | -15,38                 | 273                      | 1,27E+12             | 354                          | -7,29                  | 293                      |
| energokompost      | 5,65E+11                                  | 305                         | -13,97                 | 276                      | 1,08E+12             | 354                          | -4,67                  | 330                      |
| topolové dřevo     | 8,94E+11                                  | 314                         | -16,66                 | 294                      | 1,66E+12             | 378                          | -10,02                 | 341                      |



Celkový počet zaznamenaných částic za celý ohřev se pohybuje okolo jednoho bilionu, přičemž kyslík má (s výjimkou digestátu) pozitivní efekt na snížení jejich počtu i průměrné velikosti. Nejvíce detekovaných částic má průměr jen asi 70 nm při spalování, při pyrolýze je to okolo 105 nm. Teplota maximální koncentrace částic a teplota maximálního úbytku hmotnosti vzorku si víceméně odpovídají (časové rozlišení přístroje TSI je 60 sekund, což odpovídá 10 °C, navíc některé píky jsou poměrně ploché), což naznačuje, že částice vznikají především z prchavé hořlaviny. Protože v našich experimentech je prchavá hořlavina uvolňována při teplotách příliš nízkých, vznikají saze, které (na rozdíl od spalování v kotli) nemají kvůli nízké teplotě šanci dále oxidovat. Naopak díky minimálnímu proudu vzduchu zůstává nespalitelná, anorganická část v TGA. Komplexním grafem (zde pro energokompost spalovaný v atmosféře podobné vzduchu), udávajícím do souvislostí všechny měřené veličiny, je graf zobrazený na obrázku 8. Koncentrace je zde znázorněna barevně a je patrné, že značné množství částic se uvolňuje v úzkém rozmezí maximálního úbytku hmotnosti, kdy vznikají dokonce částice mimo sledovaný interval velikostí. Při oxidaci tuhého zbytku (okolo 37 minuty) nebyl zaznamenán žádný nárůst produkce částic.

Z hlediska celkového množství emitovaných částic je z praktického hlediska nejvhodnější porovnání výsledků jednotlivých analýz s výsledky pro smrkové dřevo, jakožto referenčního paliva. Jak již bylo zmíněno, smrkové dřevo představuje komerčně dostupné a certifikované dřevní pelety A1 Biomac, pro jejichž spalování je kotel uzpůsoben. Z výsledků TGA analýzy jde jasně vidět, že celkové počty emitovaných částic v oxidační atmosféře, jsou právě z dřevních pelet nejvyšší. Stejně tak tomu je i při tepelném rozkladu v redukční dusíkové atmosféře. Zde je nutné zmínit, že přístroj CPC 3775, kterým byl počet částic stanoven, nerozlišuje hmotnostní distribuci částic, pouze početní.



Obrázek 8: Graf celkových počtů emitovaných částic zaznamenaných při řízeném tepelném rozkladu.

Při termickém rozkladu v oxidační atmosféře může část uvolněných těkavých složek hořlaviny vyhořet na finální plynné produkty, což by vysvětlovalo vyšší zastoupení částic v redukční atmosféře, kde je oxidaci zabráněno. Protože zařízení zaznamenává celkový počet emitovaných částic bez ohledu na jejich hustotu, je možné, že i přes vyšší počet částic u dřeva, bude jejich hmotnostní koncentrace ve spalínách výrazně nižší než u ostatních sledovaných paliv. Hustota částic totiž není jednotná a výrazně závisí na jejich prvkovém složení. Výsledky TGA analýzy tak prozatím představují souhrn prvotních poznatků o chování jednotlivých paliv při tepelném rozkladu, a pro vyvození odpovídajících závěrů a potvrzení současných hypotéz, je třeba je doplnit o výsledky měření na reálných spalovacích zařízeních. Ty poskytnou mimo jiné doplňující informace z hlediska hmotnostní koncentrace částic, hmotnostní distribuce částic a prvkového složení částic. Navážka TGA analyzátoru a množství emitovaných částic jsou z hlediska potřeb prvkového rozboru částic nedostatečné. Po realizaci měření a vyhodnocení výsledků za reálných podmínek spalování, tak tedy budou výsledky doplněny a některé zde pozorované jevy mohou být více objasněny.

## 4. Výzkum vlivu provozních parametrů spalovacích zařízení na produkci částic PM10

Výsledky získané při laboratorním výzkumu vzniku tuhých znečišťujících látek pomocí termogravimetrické analýzy a on-line měření velikostní distribuce částic poskytují cenné informace o základních mechanismech jejich tvorby za přesně definovaných a kontrolovaných podmínek. Tyto podmínky však představují zjednodušený model reálného spalovacího procesu, který nepostihuje plnou komplexitu dějů probíhajících ve skutečných spalovacích zařízeních, zejména z hlediska proudění spalin, proměnlivosti teplotních polí a dynamiky přívodu spalovacího vzduchu. Velkým omezujícím faktorem takto provedeného výzkumu je velmi malá navážka vzorku, se kterou umí užité aparatury a analyzátoři pracovat. Vzhledem k velmi nízkému obsahu popeloviny v tuhých biopalivech není možné při laboratorním spálení vzorku o hmotnosti 1 g zajistit dostatečně velkou navážku pro navazující chemické analýzy. Odebrané vzorky jsou také do velké míry zatíženy nehomogenitou popeloviny a proměnlivým výskytem některých sledovaných prvků. Dalším problémem jsou řízené podmínky v reaktoru, které na jednu stranu sice umožňují zkoumání široké škály možných provozních podmínek, jako je rychlost ohřevu, teplota a atmosféra v reaktoru, doba zdržení paliva apod. Na druhou stranu vsázkové reaktory neumožňují kontinuální spalování paliva, rychlosti ohřevu jsou odlišné od klasického hoření a řízená atmosféra nedopovídá skutečnému spalování, neboť objem vháněného plynu je vůči navážce řádově vyšší. Snaha verifikovat výsledky laboratorních měření na reálných spalovacích zařízeních se tak setkává spíše s neúspěchem. Většina experimentálního měření je prováděna na velkých stacionárních zdrojích s tepelným výkonem v jednotkách až desítkách MW. Přizpůsobit takto velké spalovací zařízení podmínkám experimentu je technicky náročný úkon, což značně omezuje rozsah celého výzkumu. Dalšími omezujícími faktory jsou časová a finanční náročnost samotných měření.



Jako vhodný kompromis se tak pro experimentální práci jeví užití menšího spalovacího zdroje, který umožňuje spálení dostatečného množství paliva, stabilní provoz pro odběr reprezentativních vzorků a dostatečně široký regulační rozsah pro zkoumání vlivu provozních podmínek. Spalovací zařízení menších výkonů s sebou rovněž přináší určitá omezení, kterých ale může být s výhodou využito. Spalovací vzduch je u těchto zařízení zaveden výhradně do hořáku, tedy přímo ke spalovanému palivu. Distribuce sekundárního vzduchu do plamene za hořákem skrze trysky ve spalovací komoře se víceméně nevyužívá. Na jednu stranu takto nelze zkoumat vliv sekundárního vzduchu na přenos anorganické složky, na druhou stranu jsou ale obdržené výsledky více univerzální, neboť zcela odpadá vliv konstrukce trysek a ohniště okolo přívodu sekundárního vzduchu. Tím, že zařízení těchto výkonových tříd sekundární vzduch nevyužívají, je vliv provozních podmínek hořáku na přenos anorganické složky umocněn, což umožňuje snadnější identifikaci vlivu jednotlivých faktorů. Dalším omezením je minimální výskyt hrubých částic tvořených úletovým popílkem, tzn. částic, které jsou proudem spalin mimo spalovací zařízení odneseny mechanicky. Tento jev však umožňuje studium přenosu prachových částic termochemickou cestou, tedy odpařením původních anorganických sloučenin a jejich následnou nukleací, popř. kondenzací na povrchu již vzniklých prachových částic. To je z hlediska vlivu spalovacích podmínek na přenos anorganické složky více vypovídající, neboť nedochází ke zkreslení výsledků mechanickým úletem.

Kombinace volby paliv a provozních parametrů byla zvažována kvůli celkovému objemu měření a analýz tak, aby bylo možné měření a analýzy časově realizovat. S každým dalším palivem narůstá výrazně počet nutných nastavení k proměření. Po zralé úvaze bylo rozhodnuto z paliv definovaných v předchozích kapitolách vybrat pouze některá, zastupující jednotlivé skupiny, resp. paliv s předpokladem vyššího obsahu těžkých kovů a vyšší produkci TZL pro zajištění dostatečného množství vzorku. Snížení počtu testovaných paliv umožnilo zvýšit počet nastavení v kotli a jednotlivá paliva detailněji proměřit, což je také přínosnější pro stanovení případných závislostí vlivu spalovacích podmínek na tvorbu částic menších <PM 10 a na transfer těžkých kovů z paliva do produktů spalování.

Pro výzkumnou činnost byla vybrána paliva:

- 1) dřevo – komerčně dostupné pelety o průměru 6 mm ze smrkového dřeva. Pelety dle výrobce obsahují pouze čisté smrkové hoblíny. Dřevní pelety byly u většiny zkoušek použity jako referenční palivo.
- 2) slunečnice – pelety o průměru 8 mm ze slunečnicových slupek, jako zástupce zemědělského odpadu.
- 3) plevy – pelety o průměru 8 mm z obilných plev, rovněž jako zástupce zemědělského odpadu.
- 4) miscanthus – pelety o průměru 8 mm z ozdobnice čínské (odrůda *miscanthus giganteus*), jako zástupce rychlerostoucích energetických plodin.
- 5) kal – pelety o průměru 6 mm ze směsi obsahující 10 hm.% čistírenského kalu a 90 hm.% dřevních pilin (v sušině).

Kal byl před peletováním hygienizován v nízkoteplotní sušárně přímo v místě vzniku, tedy v ČOV Karlovy Vary. Tím bylo zamezeno případné biologické degradaci kalu při dopravě a skladování. Důvodem peletování kalu se dřevem byl vysoký obsah popeloviny v kalu (až 40 % v sušině). To by vzhledem k použitým hořákům znemožňovalo provedení potřebných odběrů bez nutnosti zásahu do provozu zařízení. Obsah kalu 10 % byl po pilotních testech zvolen jako vhodný kompromis. Popelovina pocházející z kalu při tomto poměru tvoří ve směsných peletách zhruba 90 % celkové popeloviny. Lze tedy předpokládat, že složení dřevní popeloviny bude mít minimální vliv na chování celkové popeloviny při spalování. Všechny dále uvedené rozborů značené jako „kal“ jsou vztaženy k těmto směsným peletám. Doplňující paliva pro zkoumání vlivu složení popeloviny na přenos stopových prvků byla volena dle dostupnosti. Všechna paliva byla spalována vždy ve formě pelet. Celkem bylo takto testováno 10 dodatečných paliv, a to: papír (včetně barviv) jako odpadní produkt tiskárny, digestát jako tuhý zbytek anaerobní fermentace v bioplynové stanici, kukuřice jako zemědělský odpad ze stonků a klasů a termicky upravená biopaliva. Vstupní pelety ze smrkového dřeva, slunečnice a obilných plev byly termicky degradovány v inertní atmosféře za dvou různých teplot. Částečně odplyněné pelety (torefikované) jsou značeny horním indexem T. Pelety odplyněné do vyšší míry (pyrolyzované) jsou značeny horním indexem P. Palivové parametry všech testovaných paliv jsou uvedeny v Tab. 15.

Tab. 15: Základní palivové vlastnosti vybraných paliv.

| parametr<br>jednotka    | $Q_i^r$<br>MJ·kg <sup>-1</sup> | $W^r$ | $A^d$ | $V^d$ | $C_f^d$<br>hm. % | $C^{daf}$ | $H^{daf}$ | $N^{daf}$ | $O^{daf}$ | $S^{daf}$ | průměr pelety<br>mm |
|-------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| dřevo                   | 16,09                          | 7,32  | 0,43  | 84,20 | 15,4             | 49,7      | 7,3       | 0,0       | 43,0      | 0,0       | 6                   |
| slunečnice              | 15,99                          | 11,54 | 8,96  | 74,93 | 16,1             | 52,7      | 7,7       | 2,1       | 37,3      | 0,3       | 8                   |
| plevy                   | 16,60                          | 10,90 | 5,05  | 77,89 | 17,1             | 50,9      | 7,0       | 2,7       | 39,0      | 0,3       | 8                   |
| miscanthus              | 15,60                          | 8,93  | 2,31  | 83,46 | 14,2             | 49,1      | 6,9       | 0,2       | 43,8      | 0,0       | 8                   |
| kal                     | 16,20                          | 9,00  | 5,10  | 78,00 | 7,90             | 49,8      | 6,5       | 0,5       | 43,0      | 0,1       | 6                   |
| papír                   |                                | 4,58  | 32,91 |       |                  | 53,3      | 6,8       | 0,4       | 39,4      | 0,0       | 6                   |
| digestát                | 14,17                          | 8,90  | 13,84 | 67,24 | 18,9             | 48,7      | 6,2       | 2,5       | 37,4      | 5,1       | 6                   |
| kukuřice                | 15,42                          | 8,75  | 6,81  | 78,10 | 15,1             | 48,9      | 7,8       | 2,0       | 41,1      | 0,1       | 6                   |
| dřevo <sup>T</sup>      | 24,4                           | 2,89  | 2,78  | 50,87 | 46,3             | 68,8      | 5,6       | 0,6       | 24,9      | 0         | 8                   |
| dřevo <sup>P</sup>      | 31,2                           | 0,53  | 2,35  | 15,28 | 82,4             | 87,5      | 3,6       | 0,5       | 8,4       | 0         |                     |
| slunečnice <sup>T</sup> | 21,6                           | 4,03  | 7,16  | 60,33 | 32,5             | 61,5      | 6,6       | 1,9       | 29,6      | 0,3       |                     |
| slunečnice <sup>P</sup> | 25,8                           | 3,22  | 15,4  | 19,22 | 65,4             | 83,9      | 4,1       | 2,8       | 8,9       | 0,4       |                     |
| plevy <sup>T</sup>      | 23,4                           | 3,2   | 10,43 | 46,07 | 43,5             | 67,1      | 6,4       | 4         | 22,3      | 0,3       |                     |
| plevy <sup>P</sup>      | 24,9                           | 3,91  | 16,03 | 20,4  | 63,6             | 81,8      | 4,3       | 4,9       | 8,8       | 0,3       |                     |

## 4.1 Spalovací zařízení

Jako experimentální spalovací zařízení byl použit automatický peletový kotel o jmenovitém tepelném výkonu 25 kW. Koncepce a design moderních automatických kotlů se napříč jednotlivými modely od různých dodavatelů významně neliší (nejedná-li se o kondenzační peletové kotle). Nejčastěji jsou kotlová tělesa svařena z ocelových plechů a tvořena třemi až pěti prázdnými tahy obdélníkového průřezu. U některých kotlů mohou tyto konvekční tahy být tvořeny trubkovnicí, avšak geometrie konvekčních tahů by na emisní charakteristiky prachových částic měla mít zanedbatelný vliv. Automatické peletové kotle se oproti kotlům s manuální dodávkou paliva vyznačují stabilním provozem, což představuje vhodné podmínky pro reprezentativní odběr vzorků prachových částic. Tyto kotle se na trhu běžně dodávají s různými typy hořáků, nejčastěji však s hořákem roštovým, rotačním nebo retortovým. Kotel použitý pro experimenty je osazen roštovým hořákem o jmenovitém výkonu 25 kW. Hořák je umístěn v pravé spodní části spalovací komory. Stěna naproti hořáku je kryta 2 cm silnou šamotovou deskou. Spaliny z hořáku odcházejí kanálem tvořeným šamotovou obezdívkou. Spaliny při průchodu tímto prvním tahem kotle odevzdají zhruba 50 % svého tepelného obsahu. Zbývající tepelný obsah (až do teploty spalin 90–140 °C) je spalinám odebrán v navazujících čtyřech konvekčních tazích. V třetím a čtvrtém tahu kotle jsou navíc umístěny turbulátory, jejichž primární funkcí je zintenzivnit přestup tepla ze spalin do vody, a snížit tím komínovou ztrátu. Předpokládanou sekundární funkcí turbulátorů je částečné odloučení hrubých prachových částic. Část experimentů byla provedena i na rotačním hořáku pro porovnání emisních charakteristik biopaliv při spalování v tomto typu zařízení.

K měření spalovacích podmínek bylo užito čidel, analyzátorů a převodníků s výstupním uživatelským rozhraním tak, aby bylo možno jednotlivé veličiny sledovat v reálném čase a rovněž je i zaznamenávat s dostatečnou vzorkovací frekvencí. Pro měření průběhu teplot spalin byl kotel osazen celkem čtyřmi teplotními sondami. K měření teplot přímo v kotli byly použity termočlánky typu K (s rozsahem od -50 °C do 1150 °C a přesností  $\pm 1,5$  °C, případně  $\pm 0,4$  % měřené hodnoty) o průměru 6 mm. První z nich (T1) je umístěn v ohništi kotle naproti ústí hořáku. Termočlánek je během provozu omýván plamenem) a měřená teplota jeho povrchu je tak pro potřeby porovnání jednotlivých režimů považována za teplotu v ohništi. Teplotu plamene nelze kvůli jeho sálavému efektu přesně změřit. Měření teplotního pole v ohništi by naopak vyžadovalo obtížně proveditelný zásah do konstrukce kotle, který by bylo třeba provést už při samotné výrobě. Zbývající dva termočlánky byly umístěny obdobně, tedy bez nutnosti významnějšího zásahu do kotlového tělesa. Termočlánek T2 byl horními dvířky kotle zasunut do přechodu mezi prvním a druhým tahem kotle. Měřená teplota tak představuje výstupní teplotu z ohniště. Termočlánek T3 byl umístěn do přechodu mezi třetím a čtvrtým tahem kotle. Měřené hodnoty tak představují teplotu spalin po průchodu prvními dvěma konvekčními tahy. Teplotní sonda v odběrovém místě (T4) potom snímala teplotu spalin po průchodu zbývajících dvěma konvekčními tahy kotle a izolovanou částí komína. Pro měření teploty spalin v odběrovém místě byl použit pyrometr s omývaným odporovým snímačem teploty Pt100 (rozsah od -200 °C do 600 °C, třída přesnosti A). Průběh teplot v kotli byl zaznamenáván každých 10 s, teplota v komíně každé 3 s. Tepelný výkon kotle je dán průtokem ohřívání vody kotlem a rozdílem teplot mezi výstupem a vstupem.

Ke stanovení tepelného výkonu kotle byl použit následující vztah:

$$\dot{Q}_k = \dot{V}_v \cdot \rho_{tp} \cdot c_p (t_{out} - t_{in}) \text{ (kW)}$$

kde  $\dot{Q}_k$  (kW) je tepelný výkon kotle,

$\dot{V}_v$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) je objemový průtok vody kotlem

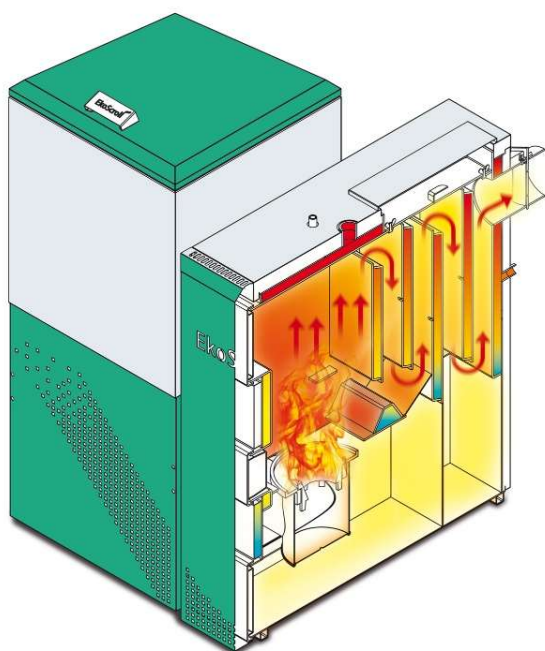
$\rho_{tp}$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) je hustota vody stanovená jako funkce teploty měřené před průtokoměrem,

$c_p$  ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) je měrná tepelná kapacita vody stanovená jako funkce střední teploty vody v kotli,

$t_{out}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) je teplota vody na výstupu z kotle

a  $t_{in}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) je teplota vody na vstupu do kotle.

Pro výpočet hustoty a měrné tepelné kapacity vody bylo použito standardních polynomů. Protože je však tepelný výkon nepřímo měřená veličina, je zapotřebí měřit přímo měřené veličiny potřebné k jeho stanovení s co největší přesností. K měření průtoku byl použit magnetický průtokoměr Flomag3000 s přesností  $\pm 0,1$  %. Kvůli významnému vlivu měřených teplot na vypočtenou hodnotu výkonu byla použita odporová čidla Pt100 (s rozsahem  $-50$   $^{\circ}\text{C}$  až  $250$   $^{\circ}\text{C}$ , třída přesnosti A). Hodnota tepelného výkonu byla zaznamenávána každé 3 s. Relativní rozšířená nejistota měření pro tepelný výkon nepřesahuje hodnotu 10 %.



Obr. 9: Schéma peletového kotle (vlevo), osazení kotle odběrovou aparaturou při měření (vpravo).



## 4.2 Volba provozních režimů kotle

Provozní parametry bylo třeba volit tak, aby pokryly co možná nejširší škálu spalovacích podmínek, a aby při nich provoz kotle byl zároveň stabilní a především udržitelný. Z tohoto důvodu byla provedena řada spalovacích zkoušek pro verifikaci původně zvolených režimů. Výstupy z těchto pilotních měření byly použity k upřesnění zvolených režimů, úpravám kotle a odběrové trati. Při provozu kotle byla totiž u některých paliv identifikována řada problémů, především z hlediska kvality spalování. Většina paliv byla spálena na roštovém hořáku, neboť je ke spalování paliv s vyšším obsahem popeloviny lépe uzpůsobený. Na rotačním hořáku bylo následně testováno pět vybraných paliv. Optimalizace provozu kotle na rotačním hořáku byla totiž vzhledem ke složení paliv časově náročnější. Roštový hořák schodkovitého typu, který je vhodně uzpůsoben spalování agropaliv a paliv s vyšším obsahem popeloviny, je tvořen šesti páry roštnic umístěných nad sebou (viz Obr. ), přičemž každá druhá řada roštnic svým pohybem promíchává palivo a dopravuje škváru směrem k výsypce. Zbývající roštnice jsou stacionární. Veškerý spalovací vzduch je do hořáku dopravován zespodu pomocí trysek v jednotlivých roštnicích. Po zbývajících drobných úpravách na kotli bylo zvoleno šest provozních režimů, při kterých byly zkoumány emise plyných a tuhých znečišťujících látek a přenos těžkých kovů.



Obr. 10: Čelní pohled do zvoleného roštového hořáku.

### 1. Nominální výkon a provozní podmínky (režim 1)

Výchozím režimem pro každé palivo je optimalizovaný provoz kotle na nominálním výkonu, tzn. provoz na parametrech doporučených dodavatelem kotle, tedy v tomto případě při tahu v komíně v rozmezí 10 až 15 Pa a obsahu kyslíku ve spalínách 9 %. Nominální výkon kotle je 25 kW, nicméně pro některá méně výhřevná je tato hodnota nedosažitelná, neboť by zvýšeným množstvím paliva v hořáku mohlo docházet k jeho zahlcení. Za nominální výkon je tedy považován tepelný výkon v rozsahu 20 až 25 kW.

### 2. Nižší a vyšší přebytek spalovacího vzduchu (režim 2 a 3)

Další dva provozní režimy tvoří provoz kotle za nižšího obsahu  $O_2$  ve spalínách, než je doporučen výrobcem, a provoz kotle za vyššího obsahu  $O_2$  ve spalínách. Doporučený přebytek vzduchu 9 % může být pro některá paliva totiž nedostatečný nebo naopak zbytečně vysoký a optimálního provozu by mohlo být dosaženo právě na jiné hladině  $O_2$ . Při nižším obsahu  $O_2$ , a tedy i spalování za nižšího přebytku vzduchu lze obecně očekávat nižší emise oxidů dusíku (souhrnně  $NO_x$ ) a vyšší podíl nedopálené hořlaviny ve formě oxidu uhelnatého, organického uhlíku a sazí. Naopak u vyššího přebytku vzduchu může zvýšené množství dusíku v ohništi vést k vyšší tvorbě termických  $NO_x$ . Protože tuhé znečišťující látky (TZL) jsou tvořeny jak sazemi, tak i anorganickou složkou (z těkavých anorganických sloučenin z paliva), lze pouze očekávat vyšší koncentraci sazí ve spalínách při nedostatečném vyhoření paliva, tedy za nižších přebytků vzduchu. Stejně tak i za příliš vysokého přebytku vzduchu může docházet k neúplnému vyhoření paliva, neboť je při těchto podmínkách plamen chlazen velkým množstvím vzduchu o výrazně odlišné viskozitě, než má uvolňující se prchavá hořlavina, což vede k jejímu špatnému mísení s okysličovadlem. Prudké ochlazení spalín také výrazně omezuje vyhoření sazí, jejichž zápalná teplota se pohybuje okolo 900 °C. Dalším významným faktorem, který je ovlivněn přebytkem vzduchu a spalovací teplotou, je chování anorganické složky paliva. To se dále odvíjí od samotného složení paliva a obsahu jednotlivých anorganických látek. Z tohoto důvodu bylo pro komplexní vyhodnocení třeba otestovat širokou škálu paliv dostatečně pokrývajících rozmanité složení nedřevní biomasy.

### 3. Kratší doba zdržení spalín (režim 4)

Čtvrtým režimem je provoz kotle na nominálním výkonu a na optimální hladině  $O_2$  ve spalínách stanovené při testování v režimech 1-3. Ohniště kotle je ve výchozím stavu vybaveno rozsáhlou šamotovou vyzdívkou, čímž dochází ke zdržení spalín na vyšší teplotě a dodatečnému vyhoření sazí. Šamotová vyzdívkou chrání ocelovou stěnu kotle před vysokou teplotou a také zabraňuje prudkému chlazení spalín, ke kterému by došlo při kontaktu plamene nebo spalín s aktivně chlazenou ocelovou stěnou. Směr proudění spalín se při průchodu tahem také několikrát mění. Změna směru spalín zajišťuje lepší mísení mezi kyslíkem a nevyhořelou prchavou hořlavinou. Třetí a čtvrtý tah kotle jsou vybaveny dvojicí tvarovaných plechů fungujících jako turbulátory spalín, tedy zajišťující dodatečnou turbulenci proudění a možné odloučení části vzniklých prachových částic z proudu spalín. Pro dosažení kratší doby zdržení spalín a zajištění intenzivnější chlazení byla část šamotové zástavby odebrána. Pokryty zůstaly pouze stěny ohniště pro omezení tvorby sazí a zamezení poškození ocelových stěn kotle. Ohniště tak bylo tvořeno průtočným šamotovým kanálem bez změny proudění spalín. Tím byla doba jejich zdržení v ohništi značně omezena. Ke změně směru proudění spalín došlo až při přechodu z ohniště do druhého tahu kotle. Plechové turbulátory umístěny v třetím a čtvrtém tahu kotle byly následně rovněž odebrány.

Intenzita chlazení byla po celou dobu monitorována pomocí čtyř termočlánků umístěných na různých místech v kotli.

#### 4. Provoz za sníženého výkonu (režim 5)

Kvalita provozu kotle včetně průměrných hodnot emitovaných plynných a tuhých znečišťujících látek za sníženého výkonu jsou další sledovaná kritéria dle normy ČSN EN 303-5. Dle normy připadá na snížený výkon stejný podíl jako na výkon nominální. Nařízení komise EU 2015/1189 pro Ekodesign, které vstoupilo v platnost počátkem roku 2020, navíc přikládá sníženému výkonu až 85% podíl na celkových „sezónních“ emisích, neboť při běžném provozu je automatický kotel většinu času v tzv. útlumu, který má snížený výkon svými provozními vlastnosti vystihnout. Provoz kotle za sníženého výkonu tak byl dalším z testovaných režimů. Při sníženém výkonu klesá jak množství spalovaného paliva, tak i objem spalín v ohništi a jejich teplota na výstupu z kotle také bývá nižší. Nižší teploty v ohništi omezují tvorbu termických  $\text{NO}_x$ , ale zároveň snižují kvalitu hoření, což často vede k většímu nedopalu ve formě CO, sazí a tuhého uhlíku ve škváře. Uvolňování anorganické složky paliva je obecně spojeno s vysokými teplotami, při kterých fázovými změnami přechází v palivu obsažené minerály do formy těkavých solí nebo do nových minerálních struktur, které se odpařují za nižších teplot než původní minerální složka. Vlivem těchto fázových přeměn také dochází k uvolňování těžkých kovů do proudu spalín. Snížením teploty v ohništi provozem kotle na sníženém výkonu by tedy měl být přenos anorganické složky paliva do spalín značně zamezen. Na druhou stranu je kvůli nízkým teplotám omezena interakce mezi okysličovadlem a hořícím palivem, což vytváří redukční podmínky vhodné pro uvolňování těžkých kovů ve formě chloridů. Protože provoz na sníženém výkonu je obecně obtížně udržitelný, byla na základě pilotního měření pro každé palivo zvolena vhodná hladina  $\text{O}_2$  ve spalínách, která se může lišit od hladiny zvolené při provozu na nominálním výkonu.

### 4.3 Metodika odběru vzorků

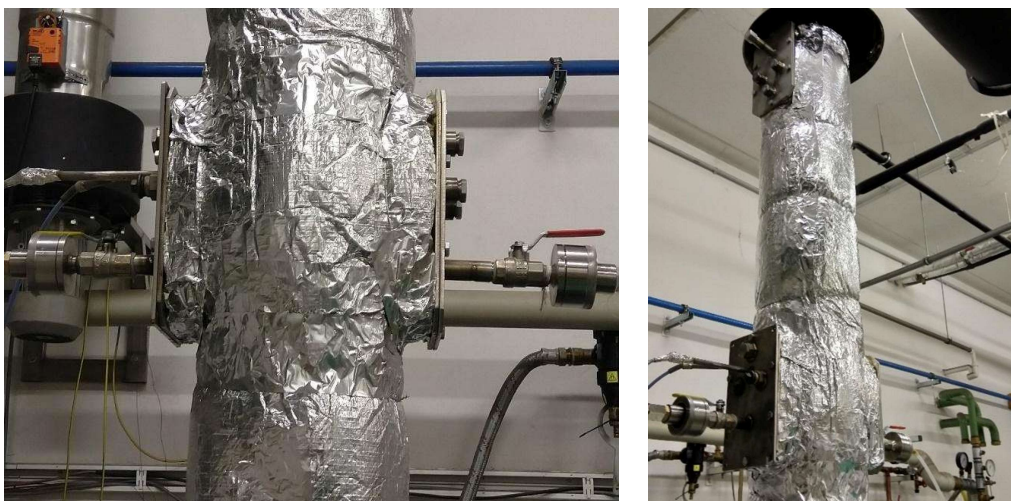
Značná část průběžných prací byla věnována tvorbě metodiky odběru vzorků tak, aby byly splněny všechny normativní požadavky a výsledky tak byly porovnatelné s již publikovanými vědeckými studiemi. Zároveň však bylo třeba metodiku odběrů přizpůsobit potřebám chemické analýzy, aby bylo z odebraných vzorků možno dostatečně přesně stanovit koncentrace sledovaných prvků. Požadavkům vyplývajících z certifikovaných postupů chemické laboratoře ve VUOS bylo třeba uzpůsobit samotnou měřicí trať. Všechny provedené úpravy jsou popsány níže společně s finální iterací metodiky.

Kouřovod na výstupu z kotle byl osazen sérií odběrových míst pro souběžný odběr vzorků spalín. Celá odběrová trať byla sestavena v souladu s normami ČSN EN 303-5, ČSN EN 13284-1 a ČSN EN 15259. Trať je vyrobena z nerezové oceli pro zamezení kontaminace odebraných vzorků korozí. Celý kouřovod je vybaven tepelnou izolací, aby nedocházelo k přílišnému ochlazení spalín před vstupem do odběrných míst. Plynné emise jsou měřeny online analyzátozem Horiba VA-5000 Series. Při vzorkování spaliny omývají termočlánek umístěný v odběrové sondě, což umožňuje přesné stanovení teploty spalín. Analyzátor stanovuje koncentrace plynných polutantů a obsah  $\text{O}_2$  ve spalínách.  $\text{NO}_x$  a CO jsou měřeny metodou infračervené spektrometrie, kyslík paramagnetickou metodou a celkový organický uhlík (TOC) pomocí plamenového ionizačního detektoru. Koncentrace tuhých znečišťujících látek ve spalínách se stanovuje manuální gravimetrickou metodou v souladu s normou ČSN EN 13284-1. Částice jsou odebírány přes filtr ze skleněných mikrovláken umístěný v odběrové sondě. Z hmotnosti depositu

a množství odebraného plynu je následně po přepočtení na normální podmínky a referenční obsah  $O_2$  ve spalínách stanovena koncentrace tuhých znečišťujících látek ve spalínách. K zachytu částic byly původně užívány filtry ze skleněných mikrovláken s pojiv. Po prvotních analýzách bylo zjištěno, že pojiva obsahují značné množství anorganických prvků a některých kovů, čímž při mineralizaci a rozkladu před analýzou kontaminují odebraný depozit a tím znehodnocují výsledky měření. Po průzkumu trhu byly pořízeny filtry z křemenných mikrovláken bez pojiv, jenž dosahují stejné účinnosti zachytu jako filtry ze skleněných mikrovláken (tedy v souladu s požadavky normy ČSN EN 13284-1) a obsah stopových prvků na vláknech filtru je pod mezí detekce užitého analyzátoru. Při zachytu částic na filtru dochází k jejich aglomeraci, a proto již není možné přesně stanovit jejich velikostní distribuci. Za tímto účelem je měřicí úsek osazen třetím odběrovým místem sloužícím pro zapojení impaktoru, který je popsán níže. Rozteč odběrových míst byla zvolena tak, aby bylo při odběru zajištěno rovnoměrné a ustálené proudění spalín v souladu s normami ČSN EN 15259 a ČSN EN 13284-1.

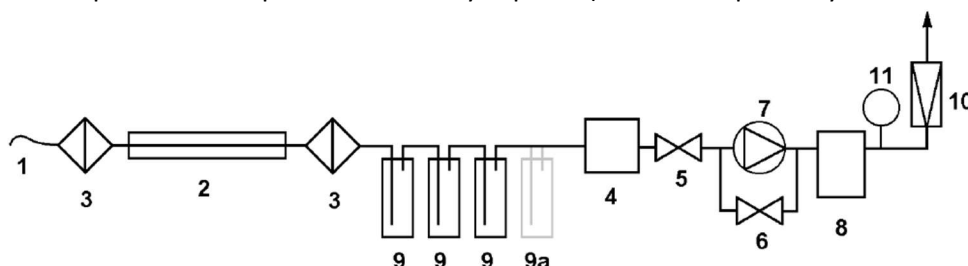
Při spalování tuhých paliv dochází k uvolňování části těžkých kovů v nich obsažených do proudu spalín. Kovy z původních minerálních struktur a některých organických sloučenin často přechází fázovými přeměnami do více těkavých sloučenin, které se následně působením vysoké teploty uvolňují do proudu spalín ve formě páry. Některé vysoce těkavé kovy jako je například rtuť se často uvolňují ve své atomární formě. Při ochlazování spalín průchodem kotlem dochází ke kondenzaci nebo adsorpci těchto anorganických par na prachových částicích obsažených ve spalínách. Protože je vzorek částic odebírán za účelem stanovení koncentrace TZL ve spalínách, je možné stanovit koncentraci těžkých kovů na zachyceném depozitu a následně ji přepočítat na koncentraci těžkých kovů ve spalínách. Tento postup je detailně popsán v příslušných normách, tedy ČSN EN 14385 pro stanovení celkových emisí As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl a V a ČSN EN 13211 pro stanovení hmotnostní koncentrace Hg ve spalínách. Odebrané křemenné filtry byly tedy po vyhodnocení koncentrace TZL ve spalínách odeslány do laboratoří VUOS ke spektrální emisní analýze. Některé vysoce těkavé sloučeniny však adsorpcí nebo úplnou kondenzací při průchodu kotlem neprojdou, tzn. ne všechny emitované těžké kovy jsou zachyceny na prachových částicích. Z tohoto důvodu je třeba při vzorkování zachytit i těžké kovy vyskytující se v plynné formě. Odběrové místo je tak osazeno sérií absorbérů, ve kterých dochází k dalšímu ochlazení spalín a zachytu kovů v roztocích silných oxidačních činidel (viz Obr. ). Pro zachyt Hg se používá 2 % vodného roztoku  $KMnO_4$  a 10 %  $H_2SO_4$ . Pro zachyt zbývajících kovů se používá absorpční roztok tvořený 3,3 %  $HNO_3$  a 1,5 %  $H_2O_2$ . Pro oba absorpční roztoky je použita demineralizovaná voda. Na čistotu užitých chemikálií jsou při stanovení koncentrace stopových prvků kladeny přísné požadavky, proto byly pro potřeby měření pořízeny látky s laboratorní čistotou suprapur. Před každou sérií měření byly také odebrány vzorky obou roztoků pro slepý pokus. Protože při jedné analýze ICP-OES není možné současně stanovit sledované těžké kovy a rtuť, bylo třeba spalínovou trať přizpůsobit požadavkům analýzy. Upravená spalínová trať tak byla osazena dvěma protilehlými odběrnými místy (viz Obr. ), z nichž každé obsahuje pouzdro pro křemenný filtr, na které navazuje série příslušných absorbérů.





Obr. 11: Vlevo sondy pro souběžný odběr dvou filtrů, vpravo umístění odběrového místa pro impaktor.

Přesnost stanovení koncentrace ze souběžných odběrů byla při dodržení izokinetických podmínek ověřena sérií pilotních měření a u každého navazujícího měření byla kontrolována. Po každém měření byly tedy odebrány dva filtry s depozitem prachových částic, z nichž jeden byl odeslán na analýzu pomocí ICP-OES pro stanovení koncentrace výše uvedených těžkých kovů vyjma rtuti, a druhý na analýzu pomocí AMA analyzátoru pro stanovení koncentrace rtuti. AMA analyzátor je uzpůsobený výhradně pro stanovení koncentrace rtuti a jeho mez detekce je tedy výrazně nižší. Absorpční roztoky jsou po odběru slity dohromady a odeslány na obdobné analýzy, přičemž roztok z posledního absorberu byl odeslán zvlášť pro stanovení průniku sledovaných prvků (v souladu s příslušnými normami).



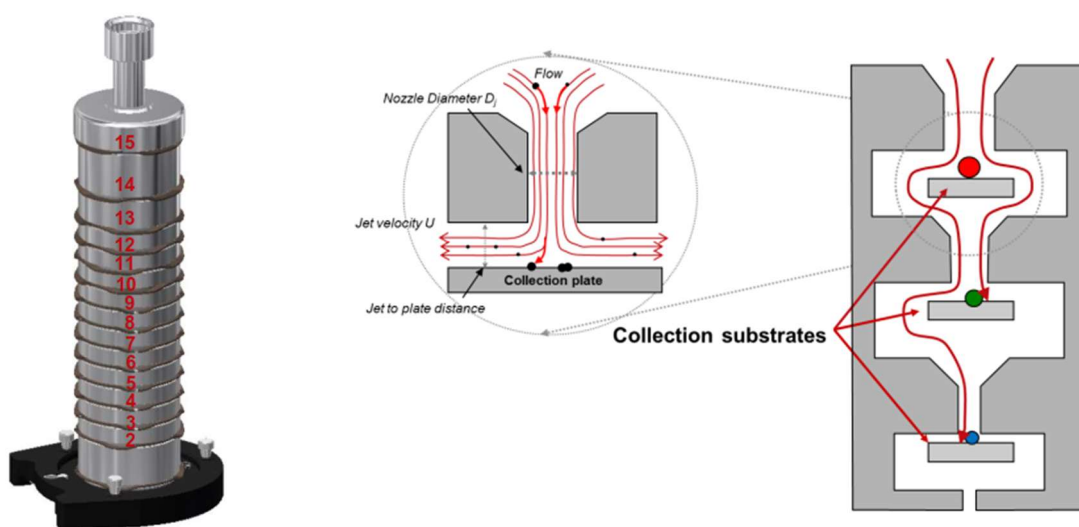
Obr. 12: Plnoprůtočné uspořádání odběrové trati: 1 – odběrová hubice, 2 – sonda, 3 – filtr (před nebo za), 4 – odlučovač vodní páry, 5 – uzavírací ventil hlavní větve, 6- obtokový ventil, 7 – čerpadlo, 8 – plynoměr, 9 – absorber, 9a – pojistná láhev, 10 – průtokoměr, 11 – měření teploty a tlaku.

Pozn.: Výše uvedené schéma je totožné pro obě odběrová místa (Hg i zbývající kovy), liší se pouze absorpčními roztoky v jednotlivých absorbérech.

Pro úplnou bilanci transferu těžkých kovů během spalování bylo třeba stanovit i množství neuvolněných těžkých kovů, tedy kovů, které po spálení paliva zůstaly zachyceny ve škváře. Z tohoto důvodu byl po každém odběru filtrů a absorpčních roztoků odebrán z výsypky kotle vzorek popela, který byl okamžitě uzavřen ve vzduchotěsné nádobě, aby bylo zabráněno oxidaci obsažených látek. Po vychladnutí byl odebraný vzorek manuálně zhomogenizován (užití mlýnku by mohlo způsobit kontaminaci vzorku otěrem) a uložen do příslušné vzorkovnice. Takto odebrané vzorky popela byly následně podrobeny obdobným analýzám jako depozity prachových částic zachycené na křemenných filtrech.

## 4.4 Odběr částic pomocí impaktoru

Pro stanovení velikostní distribuce prachových částic byl použit nízkotlaký vysokoteplotní impaktor Dekati HT-DLPI+, který klasifikuje částice od 16 nm do 10  $\mu\text{m}$  do celkem 14 skupin. Trysky impaktoru jsou dimenzovány na průtok plynu 10  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ , proto bylo možné odběry provádět ze stejných odběrových sond jako odběry na filtr. Impaktor byl během odběru ohříván na teplotu 140  $^{\circ}\text{C}$  pro zamezení kondenzace vodní páry ve spalínách. Odběr vzorku spalín přes impaktor probíhal vždy souběžně s odběrem filtru v protilehlém odběrovém místě pro verifikaci měřených hodnot.



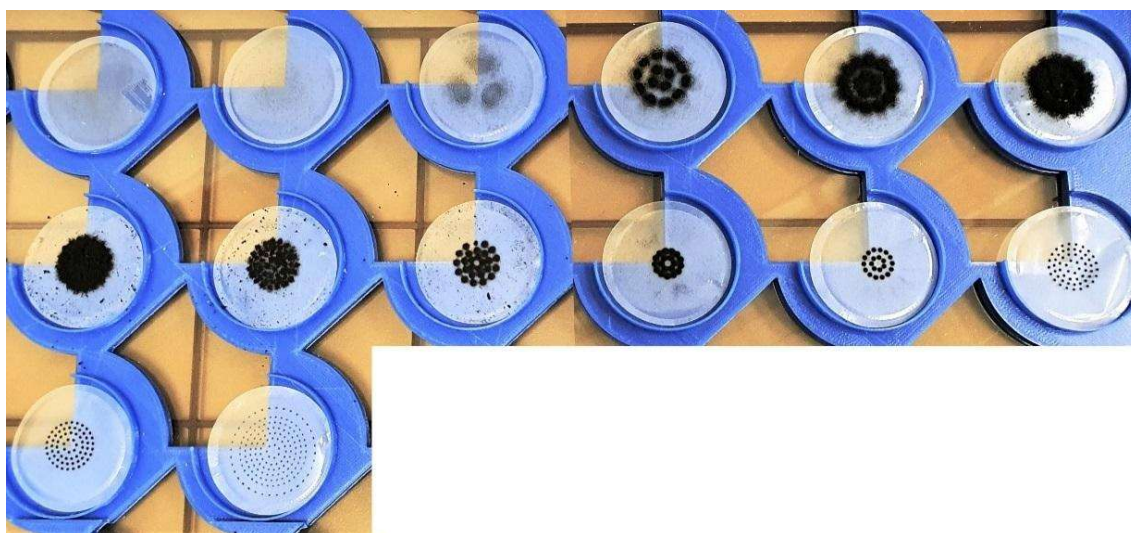
Obr. 13: Impaktor bez krytu (vlevo), princip funkce impaktoru (vpravo).

Z principu funkce impaktoru nejsou při vzorkování zachyceny všechny částice, které impaktorem projdou. Částice mohou být zachyceny difúzí na stěnách nebo na patrech s tryskami. Z tohoto důvodu bývá celková hmotnostní koncentrace stanovená impaktorem nižší než koncentrace stanovená manuální gravimetrickou metodou. Ztráta částic roste s jejich aerodynamickým průměrem. Měření bylo tedy považováno za platné, pokud se celková koncentrace prachových částic stanovená impaktorem nelišila od koncentrace stanovené ze souběžně odebíraného filtru o 20 rel. %. Odběry impaktorem byly dle normy ČSN EN 23210 doposud validovány jen na procesních plynech s hmotnostní koncentrací prachových částic pod 40  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Vyšší koncentrace způsobují rychlejší zanášení vnitřních ploch impaktoru, a vyžadují tak kratší vzorkovací intervaly nebo ředění vzorku předehřátým vzduchem. Ředící poměr užitého impaktoru je 1:8,44. Při ředění by tedy vzorek spalín bylo nutno odebírat souvisle několik desítek minut (v závislosti na koncentraci prachových částic v plynu), aby byly na jednotlivých patrech zachyceny detekovatelné navážky. Pro ředění je rovněž třeba dodržet přesně definované podmínky, aby nedocházelo ke zkreslení výsledků. Vzhledem ke stabilitě spalování v automatickém kotli a k výše uvedeným faktům byly odběry provedeny bez ředění.



Obr. 14: Dvanácté patro impaktoru s depositem prachu na polykarbonátové fólii.

Intervaly vzorkování se tak dle předpokládané koncentrace prachových částic pohybovaly mezi 3–20 minutami. S rostoucím zanášením impakčních ploch klesá jejich odlučivost a může docházet ke strhávání částic do navazujících pater. Během odběru byla intenzita zanášení orientačně sledována měřením tlakové ztráty impaktoru, respektive rychlostí nárůstu podtlaku mezi impaktorem a odběrovou vývěvou. Protože koncentrace prachových částic nebyla předem známa, byly intervaly vzorkování nejprve stanoveny řadou pilotních měření. U všech skutečných měření již byla doba vzorkování volena dle předchozích výsledků a zkušeností. K záchytu částic byly použity hliníkové folie opatřené vrstvou vazelíny pro zvýšení účinnosti záchytu. Folie byly váženy čtyřikrát před odběrem a čtyřikrát po odběru. Navážka daného patra byla následně stanovena jako rozdíl průměrných hodnot těchto vážení. Odebraný objem suchých spalín byl přepočten na normální podmínky a referenční hladinu  $O_2$  10 %. Hmotnostní koncentrace částic v daném velikostním rozsahu byla stanovena jako celková navážka konkrétních pater podělená tímto objemem.

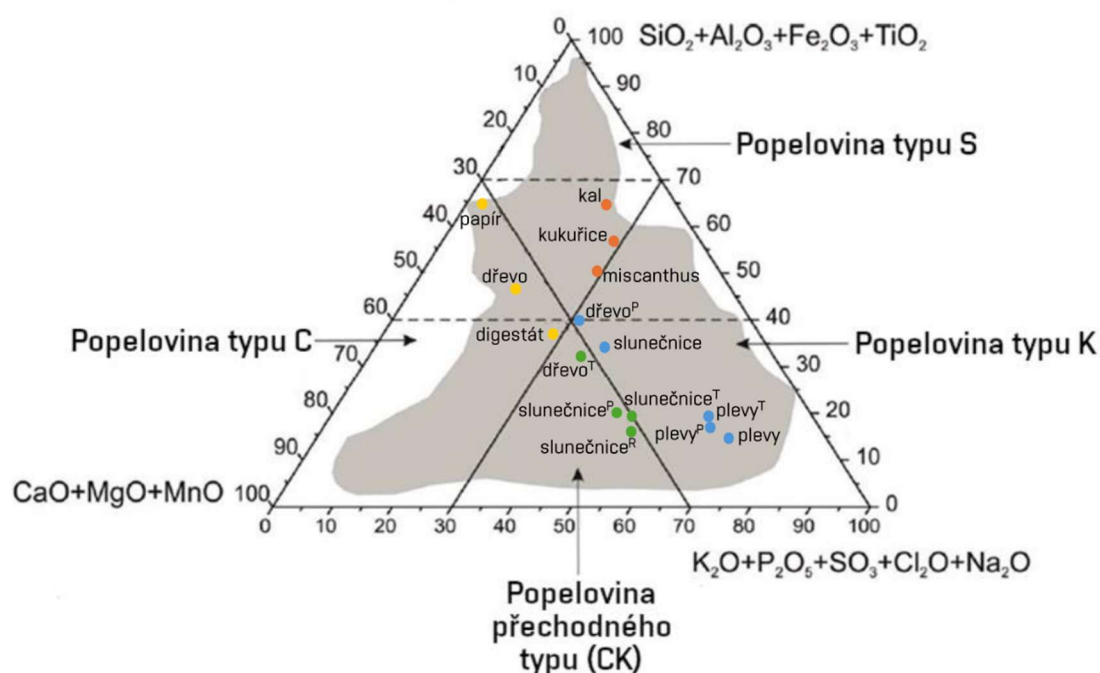


Obr. 15: Impakční fólie po jednom měření.



## 4.5 Vliv složení popeloviny na kvalitu spalování

Na základě složení popeloviny byla jednotlivá paliva rozdělena do charakteristických skupin, dle obsahu hlavních popelotvorných prvků. Složení je znázorněno v ternárním diagramu anorganických látek zobrazených na ternárním diagramu, vizte níže.



Obr. 16: Složení popeloviny znázorněné v ternárním diagramu.

Při spalování zástupců jednotlivých skupin bylo pozorováno rozdílné chování. Popelovina obsažená v palivech z nedřevní biomasy během experimentů vyvolávala řadu technických obtíží, jejichž intenzita závisela jak na celkovém množství popela, tak na jeho chemickém složení. Stabilní a dlouhodobý provoz navíc komplikovala prášková struktura termicky upravených paliv. Z hlediska závažnosti lze zaznamenané technické problémy rozdělit do následujících skupin:

1. nedostatečný přísun tepla v hořáku (zhasínání plamene),
2. odnos jemných částic paliva proudem spalovacího vzduchu,
3. vznik porézních aglomerátů v prostoru hořáku,
4. zvýšená tvorba popela a usazování hrubých prachových částic v ohništi,
5. tvorba nánosů v konvekčních tazích kotle.

Uvedené jevy se při určité intenzitě projeví také zvýšenými emisemi plynného chemického nedopalu a prachových částic organického původu. Z pohledu transportu anorganické složky měly zásadní vliv především mechanismy uvedené v bodech 2) a 3). Podrobnější rozbor jednotlivých jevů je uveden v následujícím textu.

### 1) Nedostatek tepla v hořáku

Tento problém byl v různé míře zaznamenán u paliv všech sledovaných skupin. Podle závažnosti jej lze seřadit následovně: digestát (C) > plevy (K) > kukuřice (S). V menší intenzitě se projevil také při spalování miscanthu a papíru. Mechanismus spočíval v odnosu plamene z hořáku v důsledku opožděného zapálení prchavé složky paliva. Postupně se uvolňované teplo stávalo nedostatečným pro iniciaci hoření nově přiváděného paliva, které se v hořáku pouze odplyňovalo. Prchavé látky byly následně unášeny proudem spalovacího vzduchu mimo hořák a k jejich vznícení docházelo až za jeho ústím. Tento stav vedl k postupnému nárůstu emisí chemického nedopalu i ke zvýšení koncentrace nevyužitého kyslíku ve spalínách, a to i při konstantním přívodu spalovacího vzduchu.

### 2) Unášení jemných částic paliva

Nejvýrazněji se tento jev projevil u termicky upravených paliv, a to v důsledku jejich jemné, práškové konzistence. Částice paliva byly proudem vzduchu odnášeny do výsypky pod hořákem, tedy mimo oblast aktivního spalování. Zde se žhavé palivo postupně odplyňovalo ještě před úplným vychladnutím, čímž nepřímo přispívalo ke zvýšení emisí chemického nedopalu. Naopak částice, které v hořáku částečně vyhořely, mohly být unášeny z ohniště pryč a zvyšovat tak emise netěkavých anorganických složek ve formě úletu. V extrémních případech, kdy se ve výsypce nahromadilo větší množství nespáleného paliva až k úrovni ústí hořáku, docházelo k přehřívání posledních roštnic, což mohlo vést ke zvýšeným emisím některých kovů obsažených v jejich materiálu.

### 3) Tvorba porézních aglomerátů

Vznik porézních aglomerátů v důsledku spékání popeloviny do sklovité či kovové strusky byl pozorován především u paliv skupiny S, konkrétně u kalu, miscanthu a kukuřice. Pilotní zkoušky s různými poměry kalu a dřevních pilin prokázaly, že rychlost růstu aglomerátů byla přímo závislá na podílu kalu v palivu. Aglomeráty zpravidla zaplňovaly spodní část hořáku a musely být pravidelně odstraňovány manuálně. Zajímavým zjištěním bylo, že jejich tvorba vedla ke snížení emisí chemického nedopalu, což bylo zaznamenáno u všech uvedených paliv. Porézní struktura aglomerátů omezovala obtok spalovacího vzduchu netěsnostmi mezi roštnicemi a šamotovou vyzdívkou hořáku. Spalovací vzduch tak byl nucen procházet porézním materiálem, čímž došlo k jeho rovnoměrnějšímu rozdělení k palivu, ovšem za cenu vyšších tlakových ztrát. Výsledkem bylo dokonalejší vyhoření paliva a výrazné potlačení emisí chemického nedopalu. V menší míře se spékání projevilo také při spalování digestátu (C) a plev (K), avšak pozitivní vliv byl zde potlačen odnosem plamene z hořáku (viz bod 1). Popel z těchto paliv byl tvořen převážně drobnými aglomeráty, jejich fragmenty, jemným prachem a nespálenými peletami zachovávajícími původní tvar.

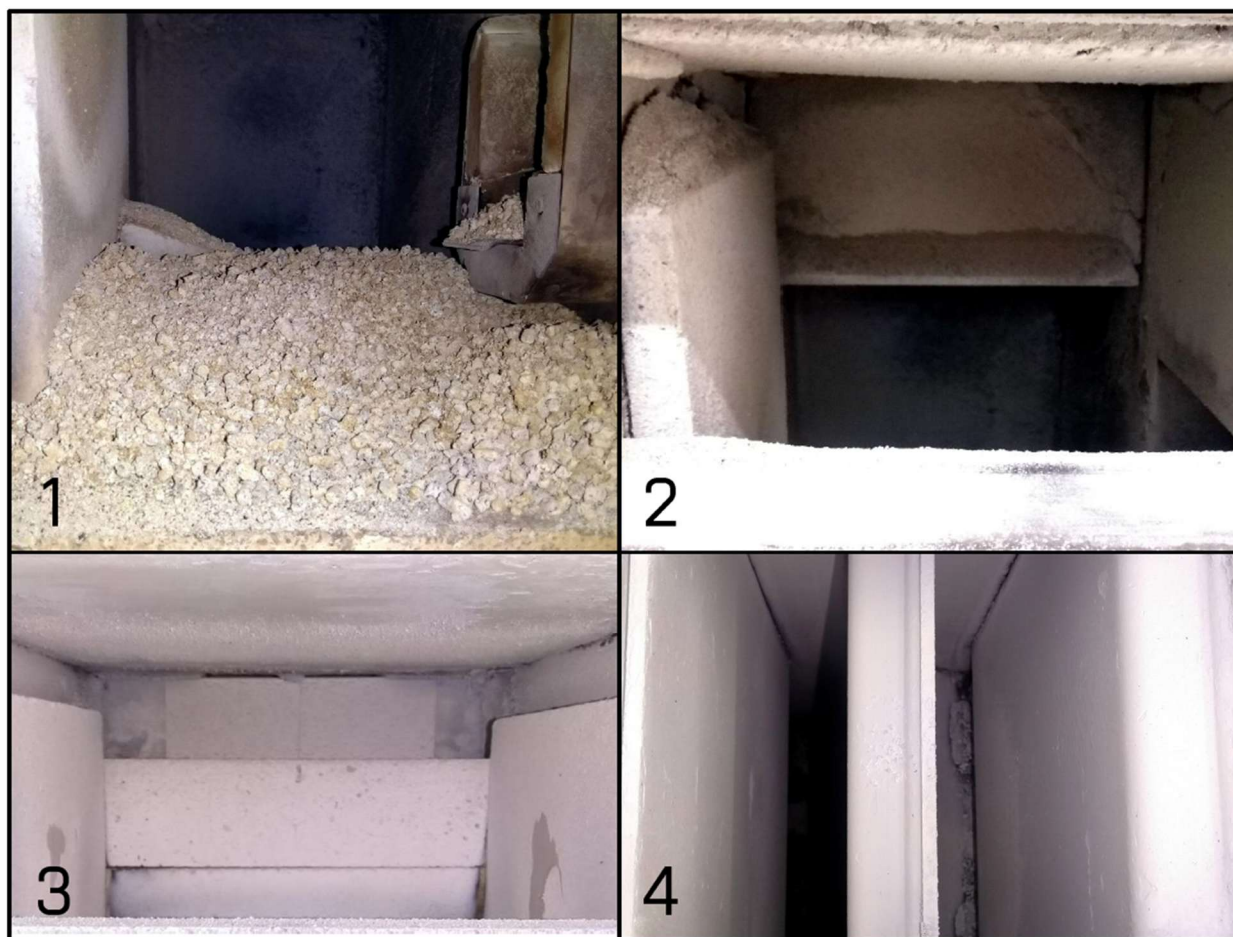
### 4) Zvýšená produkce popela a nánosů v ohništi

U paliv s nejvyšším obsahem popeloviny, zejména u papíru, digestátu a slunečnice, docházelo k rychlému zaplňování kapacitně nedostatečné výsypky kotle, což si vyžadovalo pravidelné ruční odstraňování popela mezi jednotlivými odběry vzorků. V případě spalování papíru bylo navíc pozorováno výrazné zanášení šamotové vyzdívky ohniště. Teplota spalín na výstupu z prvního tahu u slunečnice ani digestátu neklesla pod 450 °C, a lze proto předpokládat, že vzniklé nánosy obsahovaly pouze zanedbatelné množství termochemicky uvolněných anorganických látek. U papíru byla naměřena teplota 248 °C, což naznačuje možnost kondenzace některých anorganických par na povrchu

šamotové vyzdívky a jejich odloučení přímo v kotli. Vzhledem k hodnocení spalovacího zařízení metodou vstup–výstup nebyly tyto látky zahrnuty do celkové bilanční bilance. Z provozního hlediska však zvýšená tvorba popela nepředstavovala zásadní omezení a ani intenzita přenosu tepla v ohništi nebyla nánosy významně ovlivněna.

### 5) Tvorba nánosů v konvekčních tazích kotle

Usazování depositů na konvekčních teplosměnných plochách bylo zaznamenáno zejména u paliv s vysokým podílem těkavé popeloviny, konkrétně u slunečnice (K), plev (K) a v menší míře také u digestátu (C). Například u slunečnice byly nánosy tvořeny převážně chloridem draselným (KCl). Anorganické páry, které na teplosměnných plochách zkondenzují, nejsou emitovány do okolí a nejsou proto zahrnovány do celkové emisní bilance. V případě par kovových chloridů však mohou vzniklé nánosy podporovat korozní procesy a tím snižovat životnost zařízení. Z hlediska provozní stability byla tvorba těchto nánosů hodnocena jako málo významná.



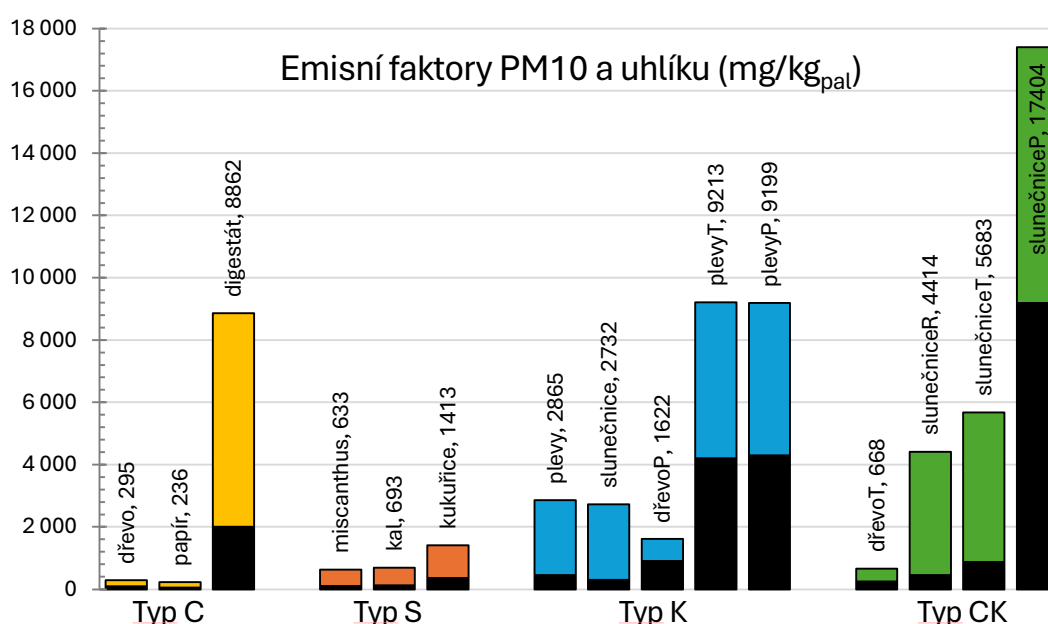
Obr. 17: Nánosy hrubého prachu v ohništi a jemného prachu na konvekčních plochách: 1 – výsypka popela, 2 – první přepážka nad hořákem, 3 – výstup z ohniště, 4 – konvekční tahy (bez turbulátorů).

## 4.6 Emise a složení prachových částic

### 1) Porovnání paliv s různým složením za obdobných spalovacích podmínek (režim 1)

Emisní faktory PM<sub>10</sub> jsou společně s celkovým emisním faktorem uhlíku uvedeny na Obr. 1. Prachové částice byly tvořeny především uhlíkem ve formě sazí. Jeho obsah tak silně koreluje s hodnotami chemického nedopalu, tedy CO ( $R = 0,90$ ) a TOC ( $R = 0,76$ ). Při omezení se na částice anorganického původu řadí obsah uhlíku odebraný vzorek, a to úměrně míře nedokonalého spalování. Povrch sazí se při chlazení spalin podílí na heterogenní kondenzaci anorganických par. Pokud jsou však koncentrace jednotlivých prvků stanovovány jako celek, tedy v pevné, kapalné i plynné podobě, nemá koncentrace sazí na přenos stopových ani majoritních prvků vliv.

Nejvíce zastoupeným prvkem anorganické složky paliva byl téměř ve všech případech draslík. Podíl Ca, Na, P a Zn byl napříč jednotlivými palivy proměnlivý, ale lze obecně konstatovat, že jsou po K primárními původci prachových částic anorganického původu. Al, Fe, Mg a Ti byly až na výjimky zastoupeny minimálně. Sloučeniny O, S a Cl slouží jako nosné fáze výše uvedených prvků, a to ve formě síranů (např.  $K_2SO_4$ ), chloridů (např. KCl,  $CaCl_2$ ) apod. Jejich obsah se tak odvíjí od obsahu majoritních prvků a konkrétní sloučeniny, ve které se vyskytují. Dle složení a velikostní distribuce prachových částic (viz níže) lze usoudit, že většina částic je termochemického původu, tedy že se do spalin dostaly uvolněním těkavých sloučenin ve formě páry a následnou nukleací, popř. heterogenní kondenzací na povrchu již vzniklých částic. Popelotvorné prvky, jako jsou právě Al, Fe, Mg a Ti (obsah Si nebyl v rámci analýz stanovován), se do spalin dostávají především mechanicky, tedy jako úletový popílek. Tomu odpovídají relativně nízké hodnoty jejich emisních faktorů. Obecně lze emisní faktory / podíl všech prvků ve spalinách sestupně seřadit následovně: C, K, O > Cl, P, S > Na, Zn, Ca, Fe > Mg, Al, Ti. Nejsilnější korelace s celkovými emisemi PM<sub>10</sub> byly pozorovány u K, C a O. Mg, i přes svůj nízký obsah na prachových částicích, vykazuje obdobně silnou korelaci s celkovou koncentrací PM<sub>10</sub>. Korelace Ca, Al a Cl s PM<sub>10</sub> jsou podstatně nižší, nicméně stále nezanedbatelné.



Obr. 1: Celkové emisní faktory PM<sub>10</sub> a emisní faktory uhlíku.



## 2) Vliv přebytku vzduchu na emise PM<sub>10</sub> (režim 2 a 3)

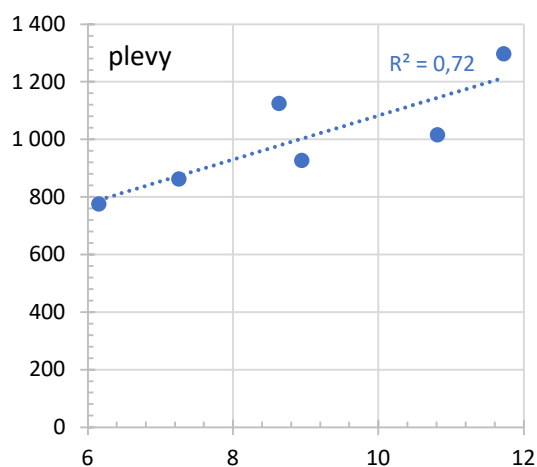
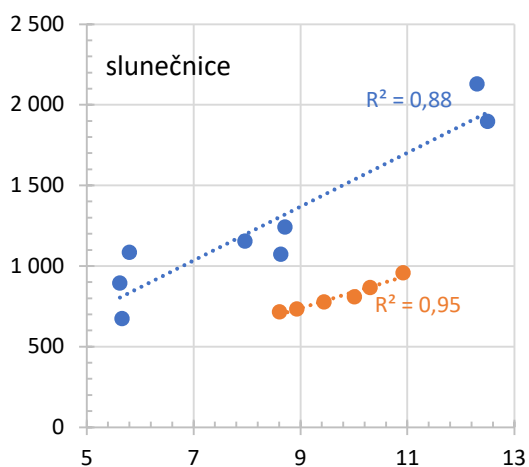
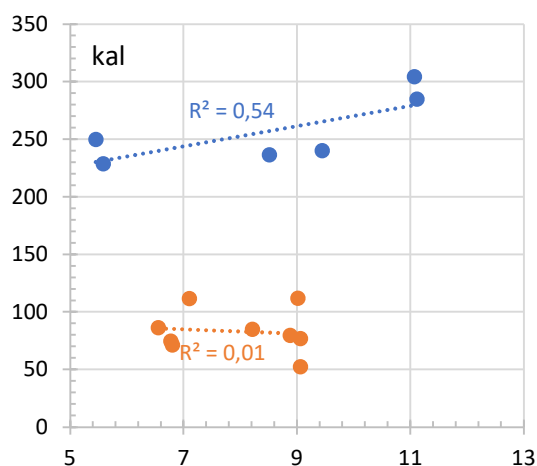
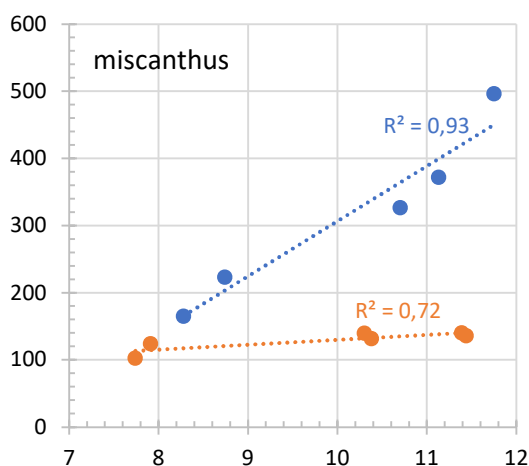
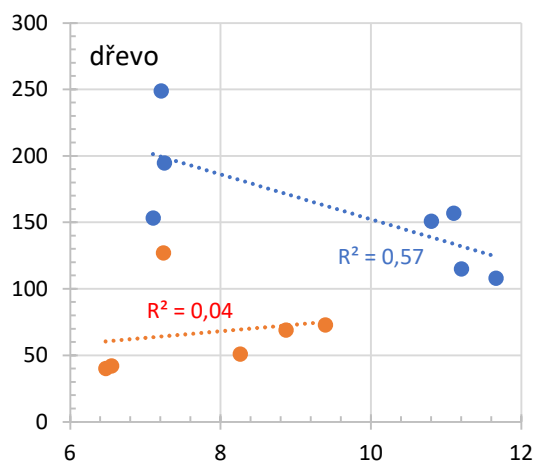
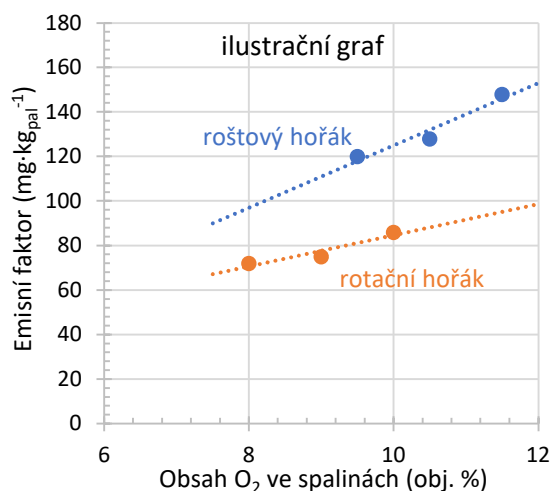
Přbytek spalovacího vzduchu, který byl sledován prostřednictvím koncentrace O<sub>2</sub> ve spalinách, lze ovlivňovat změnou otáček vzduchového ventilátoru u příslušného hořáku. Pro experimentální srovnání byly použity dva typy hořáků – roštový a rotační – přičemž oba byly během měření provozovány na svém jmenovitém výkonu. Charakteristiky zobrazené na Obr. 2 byly stanoveny pomocí regresní analýzy všech vzorků odebraných na daném hořáku. Uvedené emisní faktory představují souhrnné hodnoty emisí všech sledovaných majoritních a stopových prvků, s výjimkou jejich nosných složek ve formě Cl, S a O. Analýzy obsahu Cl, S a O nebyly u všech vzorků provedeny z důvodu časové a finanční náročnosti. Vzhledem k tomu, že tyto prvky vystupují pouze jako nosné sloučeniny, lze emisní faktory majoritních a stopových prvků považovat za dostatečně přesný ukazatel.

Z grafického vyhodnocení je patrné, že typ použitého hořáku má zásadní vliv na způsob, jakým se přbytek spalovacího vzduchu promítá do emisí anorganických prachových částic. Při spalování dřeva na roštovém hořáku lze se zvyšujícím se obsahem O<sub>2</sub> pozorovat klesající trend emisního faktoru anorganických částic. Naproti tomu u rotačního hořáku byla hodnota koeficientu determinace R<sup>2</sup> velmi nízká. Na základě výsledků t-testu byla rovněž hodnota p-value několikanásobně vyšší než zvolená hladina významnosti, a daná závislost je tedy statisticky nevýznamná, což je v grafu vyznačeno červeně. U všech ostatních regresních analýz byla statistická významnost potvrzena, přestože v některých případech byla síla korelace slabá.

Při spalování paliv skupiny S, tedy miscanthu a kalu, na roštovém hořáku byl se zvyšujícím se přebytkem spalovacího vzduchu zaznamenán rostoucí trend emisních faktorů anorganických částic. V případě miscanthu má regresní křivka výrazně strmější průběh, což lze přičíst jeho podstatně vyššímu obsahu chloru. Naproti tomu obsah Cl v kalu byl velmi nízký a většina uvolněného draslíku se vyskytovala převážně ve formě oxidů, případně síranů či fosforečnanů. Vliv přebytku vzduchu při spalování na rotačním hořáku byl v obou případech zanedbatelný. Přestože byla u miscanthu zjištěna silná korelace, v rámci dostupného regulačního rozsahu nebyl zaznamenán výrazný nárůst emisí anorganických prachových částic.

Paliva skupiny K, konkrétně slunečnice a plevy, se vyznačovala nejvyššími emisemi anorganických prachových částic, tvořených především sloučeninami draslíku s chlorem, sírou a kyslíkem. U slunečnice byl se zvyšujícím se přebytkem spalovacího vzduchu pozorován výrazný nárůst emisí těchto částic. Trendová křivka měla v případě roštového hořáku mírně strmější průběh, avšak u rotačního hořáku bylo z technických důvodů možné provést měření pouze v omezeném rozsahu přebytku vzduchu. Nelze proto vyloučit, že při širším rozsahu měření by měly oba trendy obdobný charakter. U plev nebylo z technických důvodů možné měření na rotačním hořáku realizovat vůbec, avšak trend zjištěný na roštovém hořáku byl jednoznačně rostoucí. Oproti slunečnici však nedošlo v rámci sledovaného regulačního rozsahu k tak výraznému nárůstu emisních faktorů. Zatímco u plev činil nárůst mezi krajními body přibližně 50 %, u slunečnice dosahoval až dvojnásobku původní hodnoty.

Je však nutné zdůraznit, že uvedené trendy nelze považovat za obecně platné nad určitou mez přebytku  $O_2$ . Při velmi vysokém přebytku spalovacího vzduchu dochází k postupnému ochlazování plamene a k poklesu teploty v ohništi natolik, že se závislosti mohou začít obracet. V rozsahu koncentrací  $O_2$ , ve kterém byla měření provedena, však rozdíly teplot v ohništi nepřesáhly  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Obr. 2 Závislost emisního faktoru majoritních a stopových prvků na obsahu  $O_2$  ve spalínách.

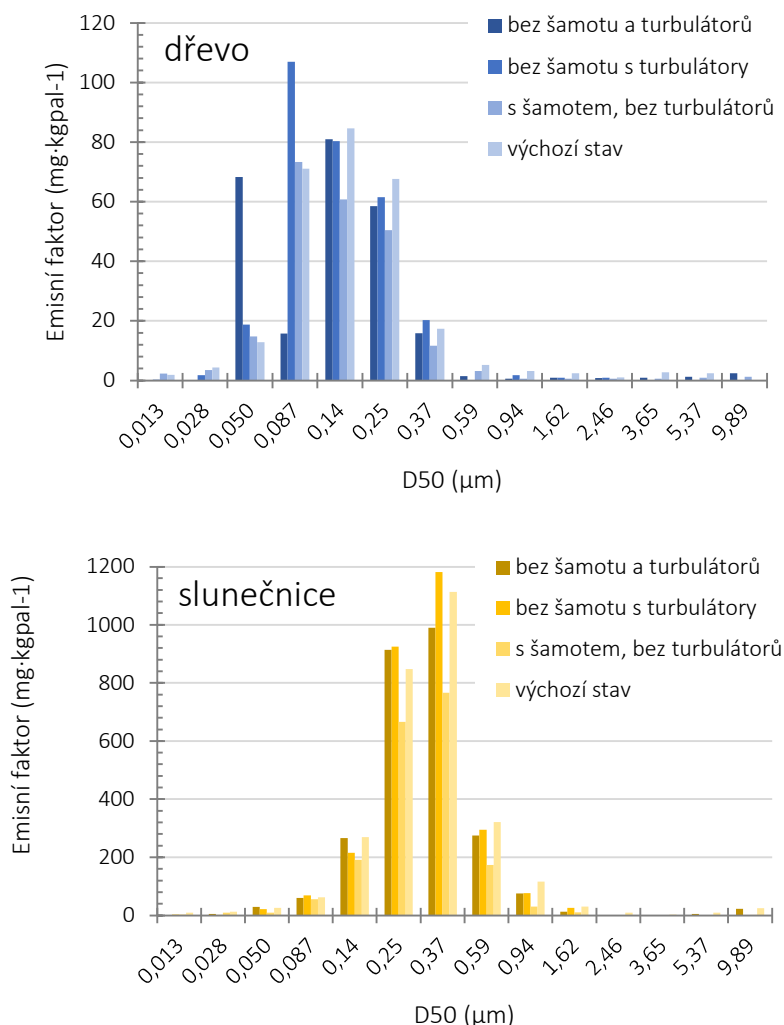
### 3) Vliv doby zdržení spalin na emise PM<sub>10</sub> (režim 4)

V základní konfiguraci byl kotel vybaven roštovým hořákem, přičemž šamotová vyzdívka pokrývala pouze stěny spalovací komory a konvekční tahy nebyly osazeny turbulátory. Za těchto provozních podmínek dosahovaly emisní faktory anorganické složky/TZL při spalování dřeva hodnot 103/375 mg/kg<sub>pal</sub>, zatímco u slunečnice činily 1150/3727 mg/kg<sub>pal</sub>. Do kategorie anorganické složky jsou zahrnuty všechny sledované majoritní i stopové prvky s výjimkou jejich nosných forem reprezentovaných Cl, S a O.

Následně byly do konvekčních tahů instalovány turbulátory a měření bylo opakováno. Výsledky t-testu ukazují, že navzdory mírnému poklesu emisí po instalaci turbulátorů nejsou změny koncentrace prachu statisticky významné. Vzhledem k nejistotám měření a rozptylu naměřených hodnot lze pozorovaný pokles považovat za náhodný a nelze jej jednoznačně připsat vlivu turbulátorů. Je však třeba uvést, že po odstranění šamotové obezdívky byl účinek turbulátorů mírně výraznější než při provozu kotle s kompletní vyzdívkou, přesto však zůstal statisticky nevýznamný. Při spalování paliv s vyšším obsahem popeloviny dochází k intenzivnímu zanášení šamotových přepážek hrubým prachem, a po jejich odstranění se proto relativní vliv turbulátorů mírně zvyšuje.

Podstatně výraznější vliv na emise prachových částic má samotná šamotová obezdívka. Ta přispívá ke snížení emisí jednak prodloužením doby zdržení spalin v ohništi, což podporuje dokonalejší dohoření sazí a prekurzorů organických částic, a jednak mechanickým zachycením hrubých částic uvolňovaných z hořáku. Jak bylo uvedeno dříve, rychlost proudění spalin v tomto typu zařízení nepřesahuje v místě odběru 2 m/s, takže spaliny nemají dostatečnou hybnost k významnému odnosu hrubého prachu mimo spalovací zařízení. Tento závěr potvrzují i výsledky měření velikostní distribuce prachových částic (Obr. 30). I po odstranění šamotových přepážek a turbulátorů zůstal podíl hrubých částic v odběrovém místě zanedbatelný.

Šamotová vyzdívka však vedla k výraznějšímu snížení emisí prachových částic než samotné turbulátory. Z hlediska anorganické složky je však tento efekt obtížně interpretovatelný. U dřevních pelet, použitých jako referenční palivo, byla zaznamenána statisticky významná změna, avšak vzhledem k velmi nízkému obsahu anorganických látek je nutné tento výsledek posuzovat s určitou rezervou. Při spalování slunečnice, která vykazovala řádově vyšší podíl anorganických částic, byla relativní změna obdobná jako u dřeva, avšak statisticky nevýznamná. Odstranění šamotové obezdívky vedlo především k intenzivnější tvorbě nánosů na stěnách ohniště, případně v obrátových komorách mezi prvním a druhým, resp. druhým a třetím tahem. Vliv šamotové obezdívky na omezení emisí sazí je však jednoznačný a nezpochybnitelný.



Obr. 30 Porovnání velikostních distribucí prachových částic při různých dobách zdržení spalín.

#### 4) Srovnání provozu kotle na nominálním a sníženém výkonu (režim 5)

Porovnání provozu na nominálním a sníženém výkonu bylo provedeno u pěti základních paliv: dřeva jako referenčního paliva, miscanthu a kalu jako zástupců skupiny S, tedy spékavých paliv, a slunečnice a plev jako zástupců paliv s vysokým podílem těkavých anorganických látek.

Jak bylo uvedeno výše, při provozu na sníženém výkonu dochází v důsledku nižší míry dohoření prchavé složky ke zvýšení podílu atomárního uhlíku ve formě sazí, případně organicky vázaného C. Ve všech sledovaných případech s výjimkou plev byl zaznamenán přibližně trojnásobný nárůst podílu uhlíku. U plev se podíl C zvýšil pouze nepatrně, konkrétně z 20 % na 24 %. Vyšší zastoupení C lze přičíst nižší teplotě v ohništi a menšímu objemovému průtoku spalín, což vede ke snížení jejich celkového tepelného toku. Teplotní profil na straně vody byl regulací průtoku, řízenou otáčkami čerpadla (případně regulačním ventilem), udržován na stejných hodnotách jako při provozu na jmenovitý výkon. Přesto docházelo při styku spalín s chlazenými částmi kotle k výraznějšímu ochlazení spalín. Za těchto podmínek nemohlo dojít k úplnému vyhoření vzniklých částic sazí ani organických par, což se přímo projeví zvýšenými koncentracemi uhlíku ve spalínách.

Při optimálním provozu na nominální i snížený výkon dosahovaly emisní faktory TZL u dřeva hodnot 446, respektive 450 mg/kg<sub>pal</sub>. Spalovací režim při nominálním výkonu však významně podporoval efektivnější využití plynné hořlaviny a dohoření částic uhlíku. Prachové částice byly v tomto případě tvořeny převážně draslíkem a jeho sloučeninami s kyslíkem, chlorem a sírou. Naopak při sníženém výkonu byl podíl nosných fází minimální a zastoupení K výrazně pokleslo. Ačkoliv mohou být tyto výsledky částečně ovlivněny velmi nízkým obsahem popeloviny ve dřevě, zůstávají v souladu s očekávanými trendy.

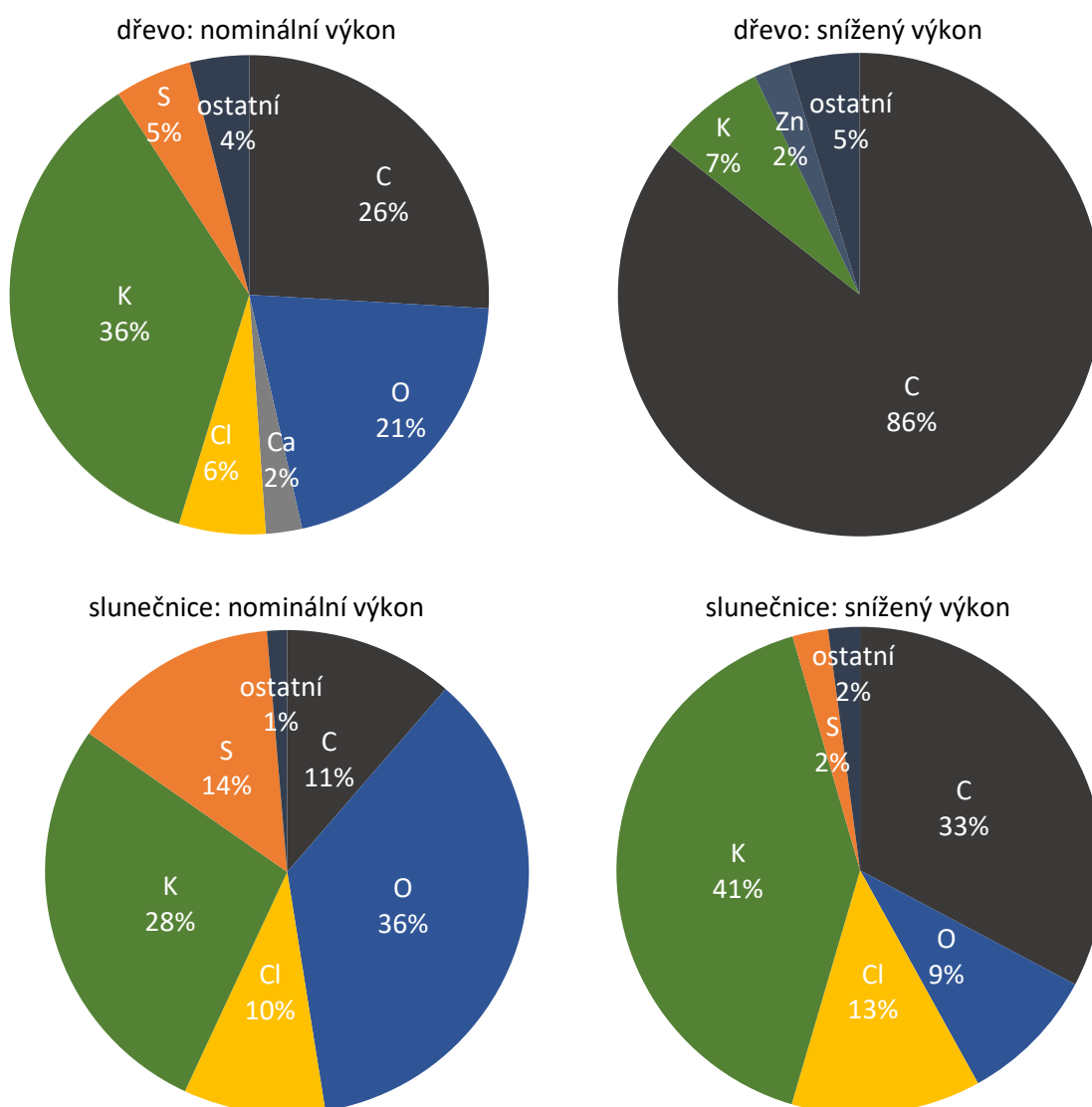
Nejvyšších hodnot emisního faktoru TZL bylo dosaženo při spalování slunečnice, a to 3065 mg/kg<sub>pal</sub> při nominálním výkonu a 2350 mg/kg<sub>pal</sub> při výkonu sníženém. Prachové částice byly i v tomto případě tvořeny především draslíkem. Vzhledem k vyššímu zastoupení kyslíku (36 %) a síry (14 %) lze předpokládat, že značná část K byla vázána ve formě síranu draselného (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Při nominálním výkonu pravděpodobně chlor fungoval jako nosná složka ostatních částicotvorných, případně stopových prvků. Při sníženém výkonu však podíl síry výrazně poklesl, a to ve prospěch vyššího zastoupení uhlíku, draslíku a chloru. Draslík se tak na prachových částicích s největší pravděpodobností vyskytoval ve formách KCl, K<sub>2</sub>O a KOH, zatímco podíl K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl nižší. Přestože podíl uhlíku při sníženém výkonu vzrostl přibližně trojnásobně (zatímco koncentrace CO až dvanásobně), celkové emise prachových částic byly nižší než při provozu na nominální výkon.

Prachové částice vznikající při spalování miscanthu byly za nominálního výkonu charakterizovány vysokým obsahem chloru (16 %). Společně s kyslíkem (30 %) tvořil Cl hlavní nosné fáze sledovaných prvků, zejména K, P a Zn. Podíl síry byl v porovnání s O a Cl zanedbatelný (3 %). Při sníženém výkonu klesl obsah síry opět pod mez detekce. Nejvýraznější změna se projevila u kyslíku, jehož podíl poklesl na 4 %. Zastoupení chloru se oproti nominálnímu výkonu snížilo přibližně na polovinu, zatímco obsah draslíku zůstal víceméně konstantní. Podíl tuhého i organicky vázaného uhlíku očekávaně vzrostl, konkrétně na trojnásobek hodnoty z nominálního výkonu.

Analogické chování uhlíku bylo pozorováno také u kalu, kde se jeho podíl zvýšil z 22 % při nominálním výkonu na 66 % při výkonu sníženém. U kyslíku došlo rovněž k poklesu, avšak méně výraznému než u ostatních paliv. Kal se od ostatních paliv odlišoval velmi nízkým obsahem chloru v surovém stavu i jeho téměř nulovým výskytem na prachových částicích. Lze proto předpokládat, že uvolňování a emise draslíku byly v tomto případě významně omezeny absencí chloru. Dominantním částicotvorným prvkem byl fosfor, jehož podíl při sníženém výkonu výrazně poklesl z 20 % na 4 %. Výrazný byl rovněž pokles podílu draslíku, zejména ve srovnání se slunečnicí a miscanthusem. Zastoupení zinku na prachových částicích zůstávalo u kalu významné a mezi oběma režimy prakticky konstantní (přibližně 7 %). Emisní faktory TZL dosahovaly u miscanthu i kalu velmi nízkých hodnot, přibližně o 50 % vyšších než u dřeva.

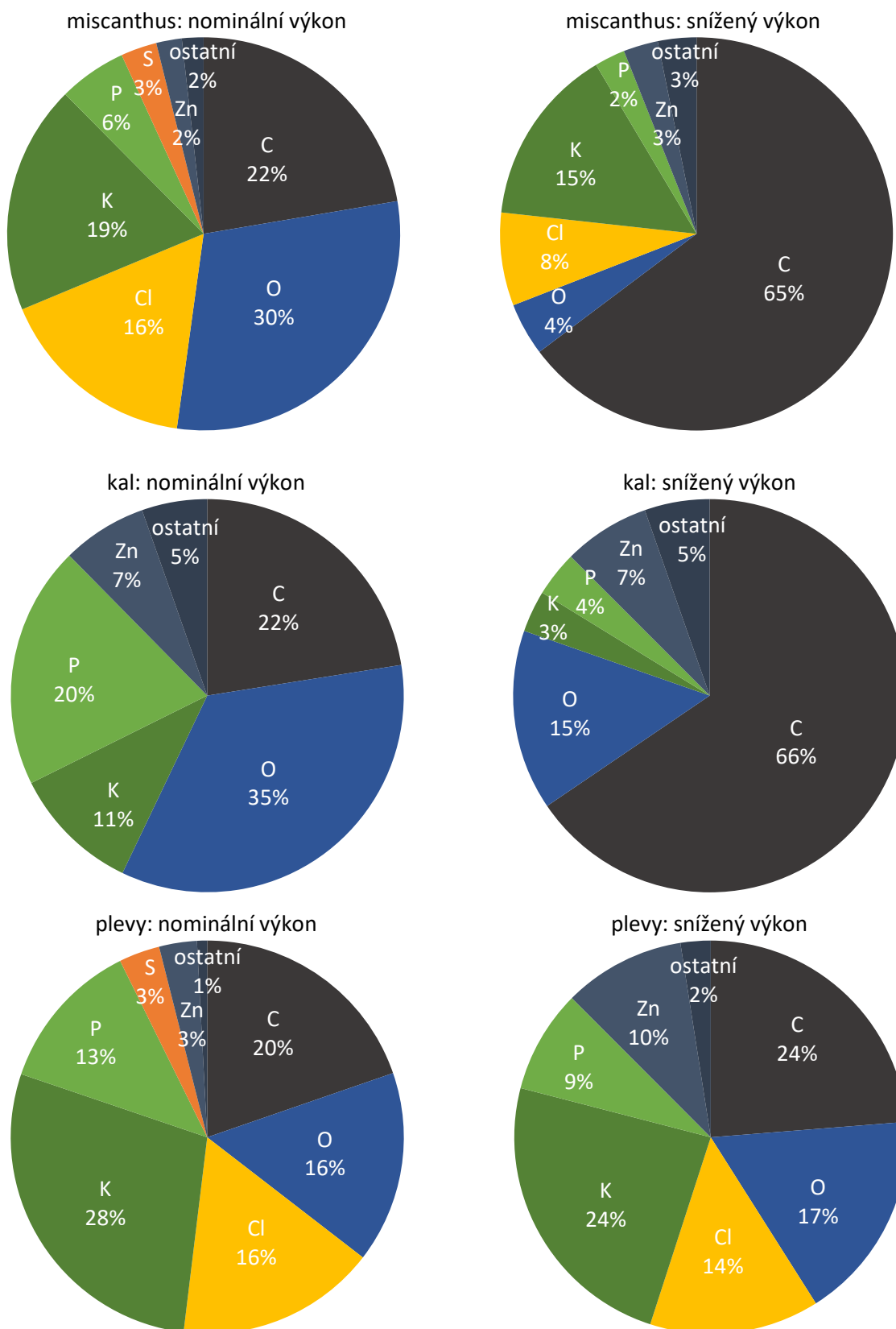
Plevy se od ostatních paliv odlišovaly téměř konstantním podílem uhlíku při nominálním i sníženém výkonu. Významné změny nebyly pozorovány ani u draslíku, chloru a kyslíku, přičemž pouze u fosforu a síry došlo k mírnému poklesu. Síra byla při sníženém výkonu opět pod mezí detekce. Naopak podíl zinku výrazně vzrostl, a to z 3 % při nominálním výkonu na 10 % při výkonu sníženém. Celkové emisní faktory TZL u plev byly, obdobně jako u slunečnice, extrémně vysoké. Vzhledem ke složení prachových částic proto nelze pouhou optimalizací spalovacích podmínek a omezením chemického nedopalu dosáhnout tak nízkých emisí, jaké byly zaznamenány u ostatních paliv.

Na základě uvedených výsledků lze konstatovat, že příspěvek některých částicotvorných prvků k celkovým emisím TZL je u daného typu zařízení a způsobu spalování zanedbatelný. Jedná se zejména o Ca, Mg, Mn, Na a Pb. Přestože je hmotnostní podíl olova v emitovaném prachu nízký, představují jeho emise z environmentálního hlediska významný problém. Při provozu na sníženém výkonu došlo u všech paliv s výjimkou plev k přibližně trojnásobnému nárůstu podílu uhlíku. Dominantními částicotvornými prvky byly v sestupném pořadí draslík, fosfor a zinek, přičemž jejich nosné sloučeniny byly tvořeny převážně kyslíkem, chlorem a sírou. Podíl kyslíku i síry při sníženém výkonu klesal neúměrně nárůstu uhlíku a u většiny paliv se síra na prachových částicích již nevyskytovala. Lze tedy předpokládat, že v těchto případech nabývá na významu role chloru při uvolňování částicotvorných prvků. U kalu, kde se chlor prakticky nevyskytoval, došlo při sníženém výkonu k výraznému poklesu podílu anorganických částicotvorných prvků ve spalinách, neboť bez přítomnosti chloru nemohly tyto prvky v dostatečné míře přecházet do těkavých sloučenin a být tak emitovány do spalin.



Obr. 21: Přibližný podíl C a částicotvorných prvků na složení částic (dřevo, slunečnice).





Obr. 22: Přibližný podíl C a částicetvorných prvků na složení částic (Miscanthus, kal a plevy).

## 4.7 Velikostní distribuce prachových částic

Prachové částice vznikající při spalování tuhých biopaliv lze rozdělit do tří základních skupin podle jejich původu. První skupinu tvoří částice vzniklé z nedokonale spálené prchavé složky paliva, a to ve formě sazí a organických látek. Tyto částice se nejčastěji vyskytují v oblasti nejmenších aerodynamických průměrů, přibližně kolem 0,1  $\mu\text{m}$ . Jejich emise úzce souvisejí s kvalitou spalovacího procesu a do určité míry je lze omezením nedokonalého hoření redukovat.

Druhou skupinu představují prachové částice anorganického původu, které vznikají z těkavých anorganických sloučenin uvolňovaných do spalín v plynném stavu. Tyto sloučeniny následně podléhají nukleaci a kondenzaci, čímž vznikají částice s většími aerodynamickými průměry, typicky okolo 0,25  $\mu\text{m}$ . Třetí kategorií jsou hrubé prachové částice s aerodynamickým průměrem větším než 2,5  $\mu\text{m}$ , které jsou do proudu spalín unášeny mechanicky. Tyto částice jsou tvořeny především drobnými fragmenty popeloviny nebo zbytky nespálené tuhé hořlaviny.

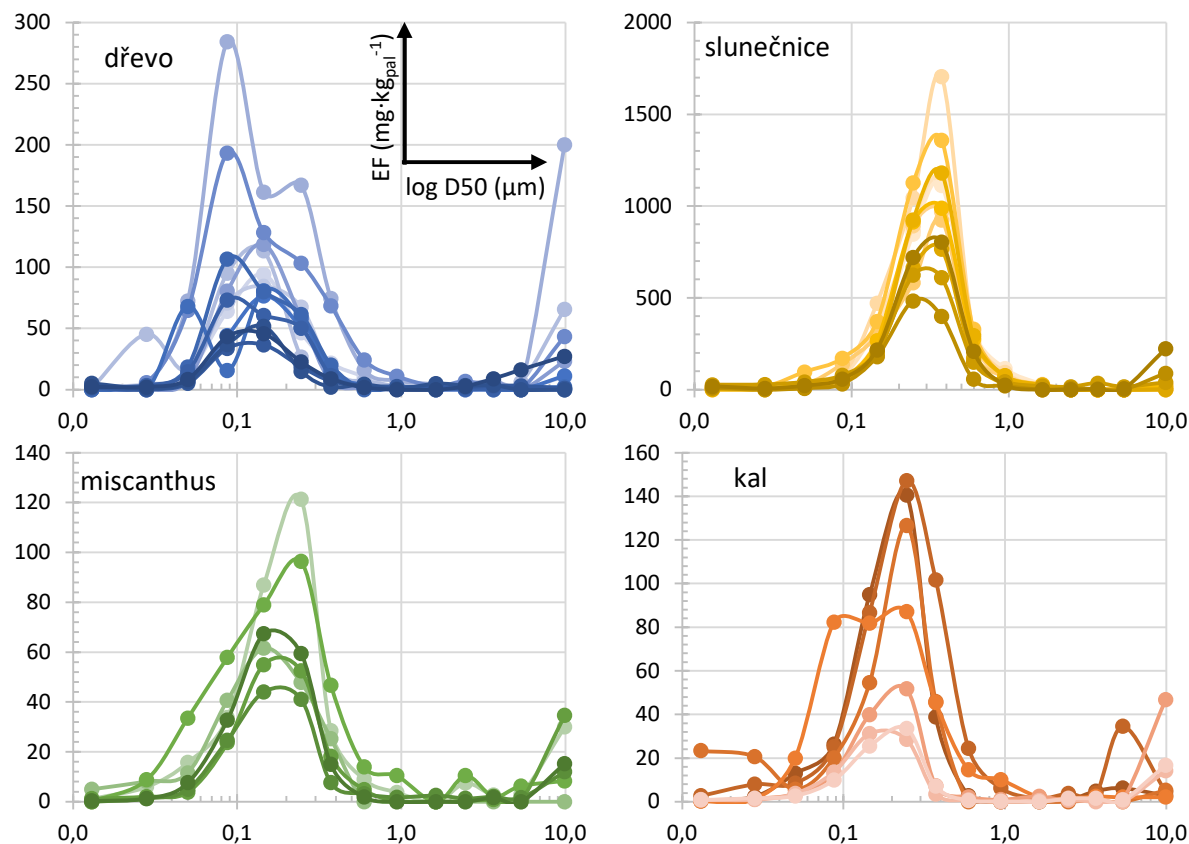
Vzhledem k nízkým rychlostem proudění spalín v automatických kotlích o výkonu do 100 kW, které obvykle nepřesahují 2 m/s, je podíl hrubých prachových částic zanedbatelný. Ačkoliv mohou v tomto typu zařízení vznikat, bývají účinně zachyceny šamotovou vyzdívkou ohniště nebo se ukládají ve formě nánosů na teplosměnných plochách kotle. U paliv z nedřevní biomasy proto převažují prachové částice anorganického původu, které jsou do spalín přenášeny především termochemickými mechanismy.

Tab. 16: Velikostní distribuce prachových částic (zeleně nejvyšší koncentrace, červeně nejnížší pro každé palivo).

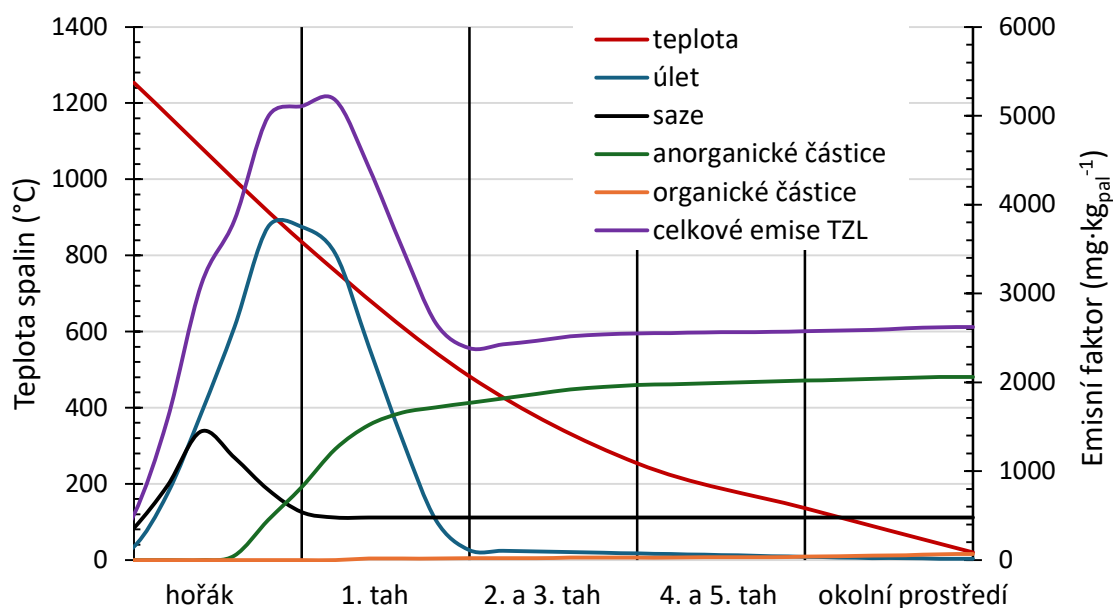
| D50<br>[ $\mu\text{m}$ ] |    | 0,013 | 0,028 | 0,05 | 0,09  | 0,14  | 0,25   | 0,37   | 0,59   | 0,94   | 1,62 | 2,46 | 3,65 | 5,37 | 9,89 |
|--------------------------|----|-------|-------|------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|------|------|
| dřevo                    | C  | 0,4   | 1,1   | 6,7  | 44,3  | 76,7  | 50,8   | 13,1   | 3,9    | 0,7    | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 11,3 |
| dřevo <sup>T</sup>       | CK | 0,0   | 4,7   | 15,6 | 61,4  | 84,8  | 66,5   | 16,6   | 4,0    | 1,3    | 0,7  | 5,3  | 7,0  | 3,3  | 1,3  |
| papír                    | C  | 2,8   | 4,9   | 10,4 | 44,4  | 90,9  | 45,3   | 12,5   | 8,3    | 10,9   | 1,4  | 4,2  | 5,6  | 9,0  | 9,0  |
| dřevo <sup>P</sup>       | K  | 0,0   | 1,1   | 4,5  | 51,1  | 129,0 | 59,7   | 0,0    | 9,9    | 16,6   | 40,7 | 83,7 | 84,7 | 48,3 | 25,0 |
| kal                      | S  | 23,4  | 20,7  | 5,7  | 20,1  | 54,6  | 126,7  | 45,9   | 0,0    | 0,0    | 0,0  | 0,0  | 0,7  | 0,0  | 5,3  |
| miscanthus               | S  | 1,2   | 6,0   | 15,7 | 33,7  | 86,9  | 121,3  | 28,5   | 9,0    | 3,7    | 0,0  | 7,5  | 2,6  | 3,0  | 8,9  |
| kukuřice                 | S  | 0,0   | 15,0  | 42,9 | 73,9  | 365,4 | 691,9  | 361,4  | 77,9   | 30,9   | 12,0 | 0,0  | 0,0  | 5,0  | 52,9 |
| plevy <sup>T</sup>       | K  | 22,8  | 30,9  | 66,7 | 128,6 | 742,3 | 1300,6 | 851,3  | 249,0  | 84,6   | 48,8 | 37,4 | 24,4 | 8,1  | 13,0 |
| slunečnice <sup>T</sup>  | CK | 7,1   | 0,0   | 14,2 | 84,9  | 415,9 | 1224,6 | 1118,5 | 453,0  | 169,2  | 14,2 | 10,3 | 15,9 | 0,0  | 20,2 |
| slunečnice <sup>R</sup>  | CK | 20,8  | 11,6  | 43,9 | 81,0  | 323,8 | 942,5  | 1016,5 | 321,5  | 88,2   | 17,3 | 4,6  | 11,6 | 0,0  | 13,9 |
| plevy                    | K  | 6,6   | 15,9  | 10,4 | 25,9  | 94,5  | 477,7  | 399,9  | 278,9  | 98,0   | 1,2  | 3,5  | 4,0  | 0,0  | 4,0  |
| slunečnice               | CK | 9,6   | 13,0  | 25,9 | 62,5  | 269,4 | 848,0  | 1113,1 | 321,1  | 116,4  | 30,2 | 9,7  | 3,2  | 9,7  | 24,8 |
| slunečnice <sup>P</sup>  | CK | 105,7 | 113,0 | 83,9 | 365,6 | 711,0 | 2279,0 | 3504,2 | 1028,3 | 171,4  | 54,7 | 80,2 | 29,2 | 0,0  | 10,9 |
| plevy <sup>P</sup>       | K  | 29,3  | 45,0  | 87,8 | 245,3 | 573,9 | 2077,4 | 3243,3 | 949,8  | 439,5  | 63,0 | 63,6 | 60,8 | 27,0 | 42,8 |
| digestát                 | C  | 25,5  | 11,5  | 21,3 | 43,5  | 125,8 | 657,7  | 1563,1 | 1525,6 | 1113,8 | 96,8 | 8,9  | 7,1  | 2,7  | 17,8 |

Na obr. 23 jsou znázorněny velikostní distribuce prachových částic pro čtyři vybraná paliva – dřevo, slunečnice, miscanthus a kal. Zobrazené distribuční křivky zahrnují všechny provozní režimy, které byly pro tato paliva testovány, tedy nominální výkon, různé úrovně přebytku spalovacího vzduchu i provoz na snížený výkon, přičemž měření byla provedena při shodném uspořádání kotle a spalování na roštovém hořáku. Vzhledem k nízkým emisním faktorům u kalu a miscanthu se i malé změny koncentrací částic jednotlivých velikostních tříd mohou ve výsledné distribuci projevit poměrně výrazně. Přesto je patrné, že maximální koncentrace jsou napříč jednotlivými provozními režimy téměř vždy vázány na částice shodného aerodynamického průměru. Podobný charakter vykazuje i velikostní distribuce u slunečnice, která má spíše monotónní průběh. Podíl hrubého úletu je, s výjimkou několika případů, zanedbatelný a většina emitovaných prachových částic spadá do submikronové oblasti.

Provozními parametry hořáku nelze významně zvýšit emise částic s většími aerodynamickými průměry ani zásadně snížit zastoupení jemných částic. U paliv s vyšším obsahem těkavých anorganických prvků, jako jsou K, P, Cl, S a Na, je tvar velikostní distribuce prachu do značné míry určen samotným obsahem těchto složek v palivu (Tab. ). Změnou provozních podmínek lze sice ovlivnit celkové množství emitovaného prachu, avšak jeho velikostní rozdělení zůstává převážně nezměněné. Naopak u paliv s nízkým obsahem částicetvorných prvků je velikostní distribuce více závislá na kvalitě spalování, která určuje podíl emitovaných sazí. Do určité míry je tedy možné ovlivnit zastoupení jednotlivých velikostních frakcí prostřednictvím stupně dohoření sazí, avšak zásadních změn ve velikostní distribuci prachových částic nelze pouhou úpravou provozních podmínek spolehlivě dosáhnout.



Obr. 23: Velikostní distribuce prachových částic ze dřeva, slunečnice, miscanthu a kalu pro všechny měřené provozní podmínky.



Obr. 24: Zobecněná charakteristika průběhu tvorby a výsledných emisí prachových částic na použitém 25kW kotli.

## 5. Studium dynamiky nukleace a růstu jemných částic v proudu spalin

Dynamika tvorby prachových částic byla dodatečně sledována na speciálně vytvořené nukleační trati, tak aby bylo možné potvrdit a zobecnit poznatky získané při měření na reálném spalovacím zařízení.

Prachové částice emitované spalovacími procesy lze z hlediska jejich vzniku rozdělit na částice vzniklé nedokonalým vyhořením paliva (saze, dehty, polycyklické aromatické uhlovodíky), částice vzniklé termochemickými procesy (odpařením anorganických složek paliva a jejich následnou nukleací či kondenzací) a částice mechanického původu, tedy úletový popílek nebo nespálené zbytky paliva unesené proudem spalin. Právě jemné a ultrajemné částice vzniklé termochemickými procesy představují z hlediska environmentálních a zdravotních dopadů nejproblematictější frakci.

Řada studií ukazuje, že klíčovou roli při tvorbě submikronových částic hrají těkavé anorganické sloučeniny, zejména sloučeniny alkalických kovů, síry a chloru. Při vysokých teplotách spalin dochází přednostně k nukleaci alkalických síranů, zatímco při následném ochlazování spalin kondenzují na povrchu vzniklých částic chloridy a další těkavé složky. Teplotní profil spalin a rychlost jejich ochlazování tak zásadně ovlivňují jak velikostní distribuci částic, tak jejich chemické složení.

Významným aspektem je rovněž forma výskytu jednotlivých stopových prvků ve spalinách. Některé prvky se při vysokých teplotách vyskytují převážně v plynné fázi a kondenzují až při ochlazení, jiné se vážou na částice již při vyšších teplotách. Analýzy ukazují, že toxické stopové prvky, jako jsou As, Pb, Cd,

Cr, Ni nebo Zn, jsou často preferenčně vázány na submikronové částice, které sice tvoří jen malý podíl celkové hmotnosti prachu, avšak významně přispívají k jeho toxicitě.

Složení paliva, zejména obsah alkalických kovů, síry a chloru, má zásadní vliv na množství, velikost a složení vznikajících jemných částic. Se zvyšujícím se obsahem těchto prvků roste podíl submikronových částic a zvyšuje se jejich fyzický i aerodynamický průměr. Tyto poznatky potvrzují nutnost systematického studia dynamiky nukleace a růstu jemných částic v závislosti na teplotním průběhu a složení spalin.

Experimentální trať byla navrhována jako modulární. První část je velmi zjednodušená spalovací komora pro osazení rotačním hořákem o výkonu 24 kW pro spalování pelet. Pro tento hořák byly definovány potřebné průměry potrubí pro jmenovitý výkon hořáku v závislosti na teplotě. Požadovaná rychlost proudění spalin byla 1,5 m/s.

*Tabulka 17: Stanovení požadovaných průměrů měřící trati.*

| Rychlost spalin (m/s) |                     |      |      |      |      |
|-----------------------|---------------------|------|------|------|------|
|                       | 1                   | 1,25 | 1,5  | 1,75 | 2    |
| dtr (mm)              | teplota spalin (°C) |      |      |      |      |
| <b>140</b>            | 65                  | 149  | 234  | 318  | 403  |
| <b>160</b>            | 168                 | 279  | 389  | 499  | 610  |
| <b>180</b>            | 286                 | 425  | 565  | 705  | 844  |
| <b>200</b>            | 417                 | 589  | 762  | 934  | 1106 |
| <b>250</b>            | 805                 | 1074 | 1344 | 1613 | 1882 |

Další díly jsou navrženy se zužujícím se průměrem. Modularita trati je dána jednak různými délkami dílců a také rozdílnou konstrukcí. Byly navrženy 4 různé typy dílců trati:

- vodou chlazené části o délce 0,5 nebo 1 m,
- nechlazené dílce s šamotovou vyzdívkou o délce 0,5 nebo 1 m,
- vodou nechlazené ocelové dílce bez vyzdívky pro teploty pod 400°C o délce 0,5 a 1 m,
- dílce uzpůsobené pro odběr spalin a TZL gravimetrickou metodou nebo impaktorem.

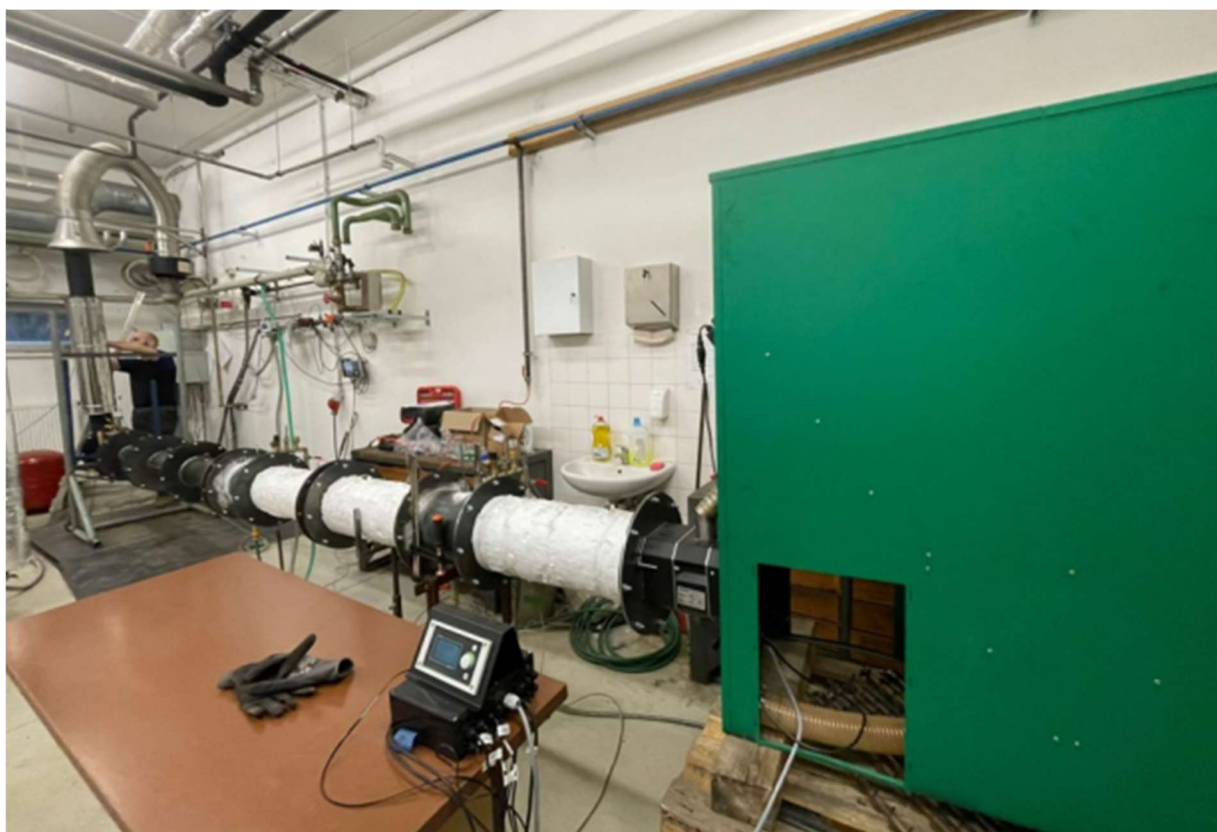
Různou skladbou dílců pak bude možné nastavovat různé profily a rychlosti ochlazování spalin a dopadu na parametry produkovaných TZL, jak byly popsány výše.

Následně byla trať instalována a uvedena do provozu. V rámci testovacích provozů byly odladěny některé provozní nedostatky trati a následně byly provedeny drobné úpravy. Trať byla schopna měřit až 15 teplotních bodů v plné délce trati, nicméně prozatím byla měření realizována v modifikacích s menším počtem dílců. Průtok spalin byl měřen pomocí Prandtlovy trubice. Dále byly měřeny plynné emise. VUT disponovalo přístroji pro odběry a analýzu spalin pro měření plynných emisí dle metodiky ČSN (Horiba, Ultramat, Infralyt 5000, TESTO). Měřeny byly emise a obsah CO, TOC, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Pro

měření pevných emisí bylo možné využít dvě kompletní sady analyzátoru TESTO pro standardní gravimetrické měření emisí tuhých znečišťujících látek.

V rámci experimentu byla testována čtyři různá paliva. Pro každé palivo byla provedena měření při třech odlišných nastaveních nukleační tratě, která se lišila zejména teplotním profilem a rychlostí ochlazování spalin. Pro každé nastavení byly realizovány tři opakované experimenty, což umožnilo ověřit reprodukovatelnost výsledků a omezit vliv náhodných provozních odchylek. Byla realizována tři nastavení tratě:

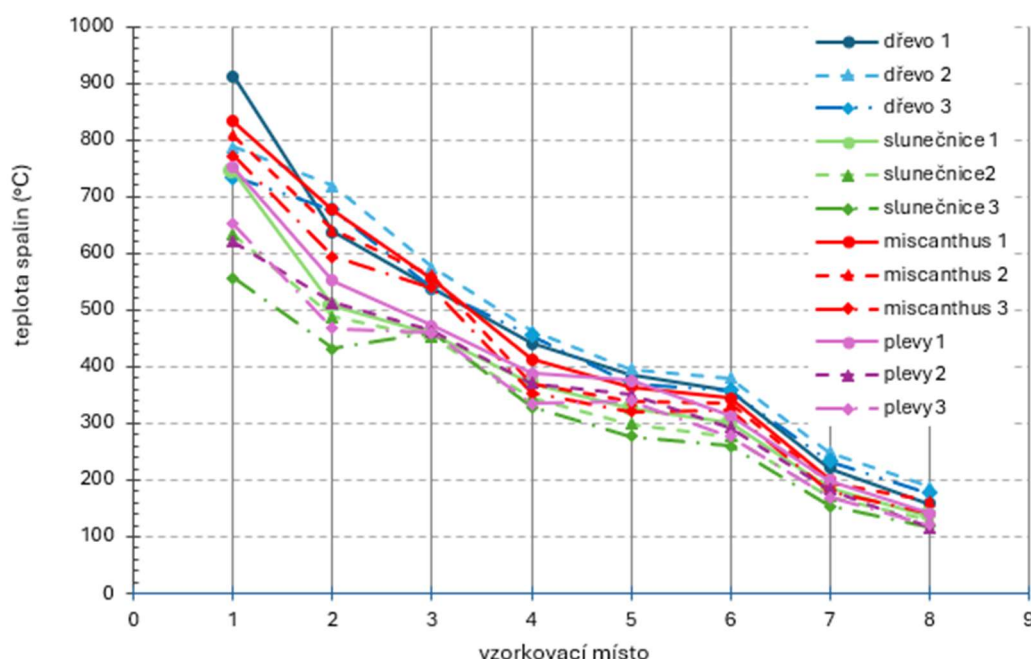
1. původní uspořádání s žárobetonovým dílem za ohništěm, nejpomalejší ochlazování;
2. uspořádání s nepokrytým vodou chlazeným dílem ihned za ohništěm, střední intenzita chlazení;
3. uspořádání s nepokrytým vodou chlazeným dílem ihned za ohništěm s následným vodou chlazeným dílem, nejintenzivnější chlazení.



Obr. 25: Zapojení měřicí trati v laboratoři VUT FSI v Brně.

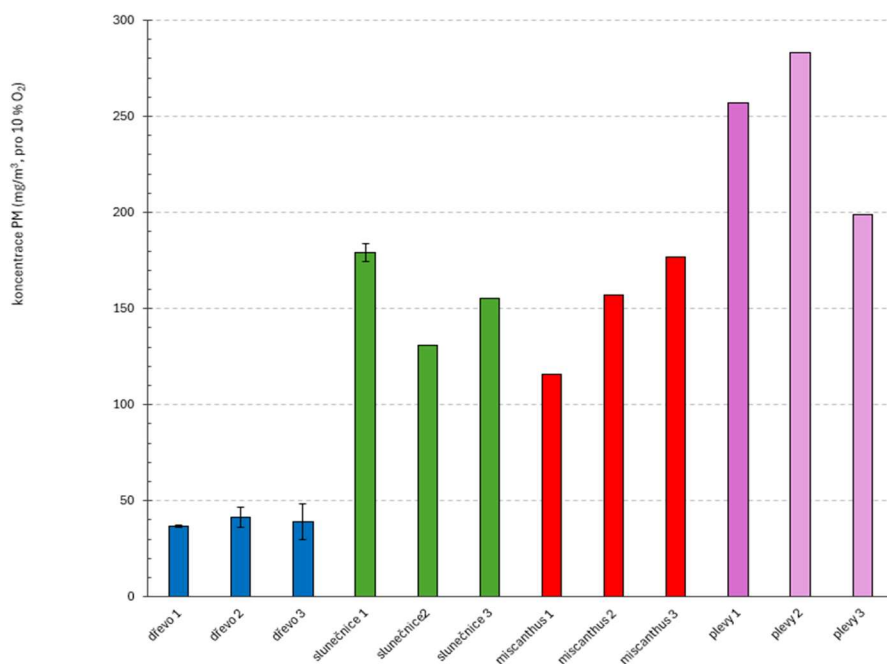


Na následujícím obrázku 26 je znázorněn průběh teplot podél nukleační tratě. Z grafu je patrné, že jednotlivá nastavení tratě vedla k rozdílným teplotním gradientům a rozdílné délce úseku, ve kterém docházelo k intenzivnímu ochlazování spalin. Z hlediska teorie uvedené ve WP 3.3 je tento aspekt klíčový, neboť rychlost ochlazování spalin zásadně ovlivňuje procesy nukleace a následného růstu jemných částic. Při rychlém ochlazení byla očekávána intenzivní nukleace těkavých anorganických složek a vznik vyššího počtu jemných částic, zatímco při pozvolnějším ochlazování převážení procesů kondenzace a růstu již vzniklých částic.



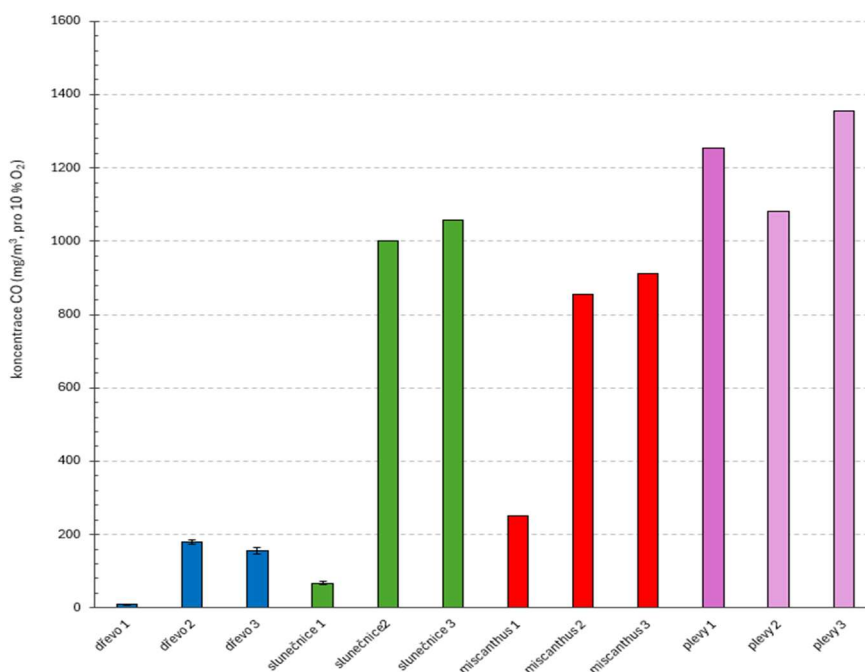
Obr. 26: Průběh teplot pro jednotlivá měření.

Na Obr. 27 jsou uvedeny výsledky emisí TZL. Z naměřených dat je patrné, že emise TZL jsou výrazně ovlivněny jak typem paliva, tak částečně nastavením nukleační tratě. Sledování vlivu paliva je v souladu s teoretickými předpoklady WP 3.3, podle nichž složení paliva (zejména obsah alkalických kovů, síry a chloru) a teplotní historie spalin určují míru nukleace a růstu submikronových částic. Nicméně průkazný nárůst obsahu TZL ve spalinách prokázán těmito experimenty u reálného hořáku používaného ve běžných domovních kotlech prokázán nebyl. U dřeva jsou výsledky téměř totožné. Jediný vzorek, který vykazuje mírný nárůst emisí TZL je miscanthus. Naopak slunečnice vykazuje rozdílné výsledky při různých způsobech ochlazování. Specifické chování bylo pozorováno u paliva na bázi plev. V tomto případě byly naměřené hodnoty emisí TZL výrazně ovlivněny provozními problémy při spalování, konkrétně spékáním paliva v hořáku. Spékání vedlo k nestabilnímu spalovacímu režimu, lokálním oblastem s nedokonalým vyhořením a ke zvýšené tvorbě částic vznikajících neúplným spalováním. Tyto výsledky proto nelze interpretovat výhradně jako důsledek nukleačních procesů v trati, ale je nutné je chápat především jako důsledek problematického chování paliva v hořáku. Ukazuje se, že pro tvorbu TZL je důležitější teplota na frontě plamene a hořáku, než chlazení v další části spalovací části.



Obr. 27: Porovnání emisí PM naměřených na nukleační trati.

Na obrázku 28 pak jsou uvedeny emise oxidu uhelnatého (CO). Zvýšené hodnoty CO byly pozorovány zejména u experimentů s palivem, u kterého docházelo k provozním nestabilitám. Nicméně u sledování emisí CO, jež bylo sledováno jako doplňkový parametr se jednoznačně prokázal vliv rychlého ochlazení plamene na nárůst emisí CO, což byl očekávaný výsledek. Výsledky ze spalování plev jsou opět zkrácené tvorbou spečenců v hořáku.



Obr. 28: Porovnání emisí CO naměřených na nukleační trati.

## 6. Transfer těžkých kovů

Souběžně s emisemi prachových částic a jejich velikostní distribucí byly sledovány i emise a chování některých problematických stopových prvků, respektive těžkých kovů a metaloidů. Analýzy odebraných vzorků byly provedeny dle níže uvedené metodiky. Výsledky měření a hlavní poznatky jsou uvedeny na závěr.

### 6.1 Analýza odebraných vzorků

Analýza odebraných vzorků proběhla v laboratořích společnosti VUOS a.s. pomocí metodiky uvedené níže. VUOS disponuje nejmodernější analytickou technikou v oblasti hodnocení velikosti částic, emisní spektrometrie, separačních a spektrálních metod (MS, NMR, IR, UV / VIS). Zkušební výzkumný tým se uplatňuje především v oblasti provádění a vyhodnocování analýz vzorků ze spalovacích zkoušek a návrhů opatření. VUOS disponuje systémy jakosti (SLP, SVP, ISO 17025, ISO 9001), které jsou nezbytné pro mezinárodní uznávání výsledků. Metodika odběrů a jejich analýz byla konzultována napříč celým výzkumným týmem. Zejména metodiky analýz vzorků byly konzultovány mezi pracovišti VUOS a VŠCHT, aby výsledky měření na VUT v Brně a ČVUT v Praze byly navzájem srovnatelné.

#### Stanovení kovů vyjma Hg

Měření proběhlo metodou ICP – OES na přístroji Arcos (SPECTRO) vizte obrázek 29.

#### Rozklad

Naváží se 0,1 g vzorku nebo se celý zvážení filtr se vzorkem vloží do autoklávu mikrovlnného rozkladného zařízení START D (Milestone). Přidá se 5 ml  $\text{HNO}_3$  konc. autokláv se uzavře a podrobí se mikrovlnnému rozkladu podle následujícího programu:

1 min. – 250 W

2 min. – 0 W

5 min. - 250 W

5 min. – 400 W

5 min. – 600 W

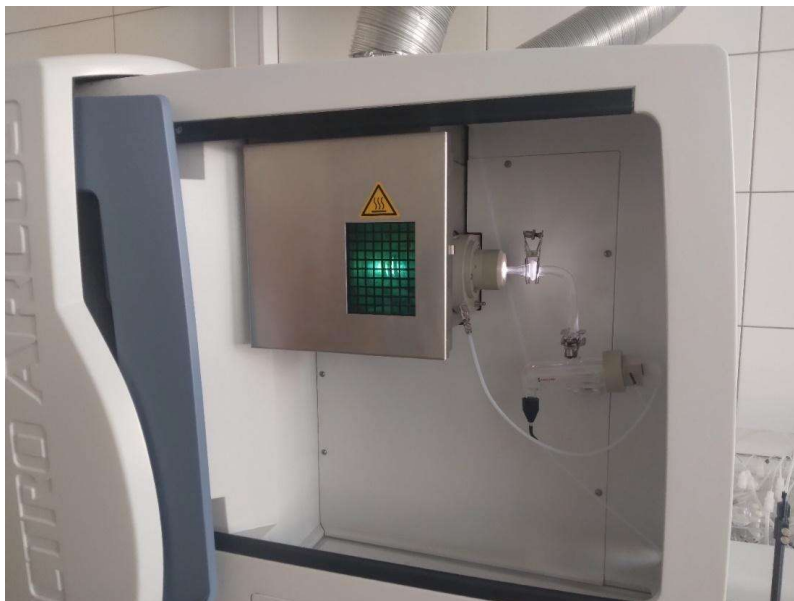
Po vychladnutí se autokláv otevře, obsah se převede do odměrné baňky 50 ml a doplní deionizovanou vodou po rysku. Před změřením se směs zfiltruje, případně nechá dekantovat.



Obr. 29: Přístroj Arcos (SPECTRO)

### Princip

Metoda ICP – OES je založena na měření atomové emise jednotlivých prvků. Kapalný vzorek je zmlžován ve zmlžovači. Vzniklý aerosol je veden do indukčně vázaného argonového plazmatu o vysoké teplotě. Zde dochází k excitaci atomů jednotlivých prvků. Následně emitované záření je vedeno do optického systému. Zde se rozkládá na 3 optických mřížkách a měří detektory CCD (celé spektrum najednou, bez pohybu optických prvků). Intenzity příslušných spektrálních čar závisí na koncentraci jednotlivých prvků ve vzorku.



Obr. 30: Zmlžovač s generátorem indukčně vázaného argonového plazmatu.

### Přístroj

Simultánní optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Arcos (SPECTRO).

Optický systém: Paschen – Runge, plněný argonem, chlazený na 15 °C

Mřížky: 2 x 3600 a 1 x 1800 vrypů/mm

Detekce: CCD

Generátor: volně běžící 27,12 MHz

Plazma: axiální

Rozsah: 130–770 nm

### Stanovení Hg

Stanovení proběhlo na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 (Altec – Praha).

### Princip

Stanovení Hg na AMA 254 je založeno na měření atomové absorpce atomy Hg. Vzorky jsou spalovány ve spalovací trubici s katalyzátorem. Rozkladné produkty se vedou přes zlatý amalgamátor, kde se zachytí Hg. Po zahřátí se páry Hg vedou do měřících kyvet a měří se úbytek záření rtuťové výbojky. Úbytek je úměrný koncentraci Hg ve vzorku. Vzorky se navažují (nebo pipetují) na lodičku přístroje bez úpravy. Je možné měřit kapalné i pevné vzorky.



Obr. 31: Atomový absorpční spektrometr AMA 254 (Altec – Praha).

#### Parametry přístroje

|                      |                            |
|----------------------|----------------------------|
| Zdroj záření:        | nízkotlaká rtuťová výbojka |
| Vlnová délka:        | 253,65 nm                  |
| Interferenční filtr: | 254 nm pološířka 9 nm      |
| Detektor:            | polovodičová UV dioda      |

## 6.2 Přenos těžkých kovů při spalování na 25kW peletovém kotli

Výskyt stopových prvků v tuhých biopalivech vykazuje značnou variabilitu (viz Tab. ) a je ovlivněn celou řadou faktorů. Přímé porovnávání absolutních emisních faktorů jednotlivých prvků mezi různými palivy proto není příliš vypovídající. Vhodnějším kritériem pro jejich srovnání se jeví relativní míra uvolnění stopových prvků do proudu spalin. Stopové prvky se v tuhých biopalivech vyskytují v různých chemických a fyzikálních formách, přičemž jejich chování při spalování může být výrazně ovlivněno přítomností majoritních anorganických složek.

Arsen byl detekován pouze u pěti paliv, konkrétně u kukuřice, kalu, digestátu, plev a torefikovaných plev. Vzhledem k vysoké těkavosti arsenu lze předpokládat, že jeho nepřítomnost v pyrolyzovaných plevách byla důsledkem uvolnění během samotné termické úpravy. U plev, torefikovaných plev (paliva typu K) a digestátu (typ C) dosáhlo relativní uvolnění arsenu do spalin 100 %, což znamená, že veškerý As obsažený v palivu byl během spalování emitován. Naproti tomu u paliv skupiny S byl stupeň uvolnění výrazně nižší – 39 % u kukuřice a 23 % u kalu. Popelovina těchto paliv se při spalování vyznačovala tvorbou porézní, sklovité strusky v prostoru hořáku, která pravděpodobně omezovala přestup arsenu do spalin.



Laboratorní experimenty ukazují, že k uvolňování arsenu dochází již při relativně nízkých teplotách, přibližně okolo 500 °C, přičemž při teplotách nad 1000 °C bývá arsen uvolněn téměř kompletně. Významným faktorem je rovněž doba zdržení paliva při dané teplotě. V laboratorních reaktorech nebo při termické úpravě paliv bývá doba zdržení řádově delší než při spalování v roštovém hořáku, a stejného stupně uvolnění je tak dosaženo již při nižších teplotách. Je proto pravděpodobné, že úplné odstranění arsenu z pyrolyzovaných plev bylo způsobeno spíše dlouhou dobou zdržení na procesní teplotě než samotnou výší teploty. Konkrétní podmínky torefakce ani pyrolýzy však nebyly známy. V hořácích je sice doba zdržení výrazně kratší, avšak ohřev paliva na požadovanou teplotu probíhá rychleji vlivem přímého působení plamene a uvolněného tepla, přičemž teploty v hořáku často převyšují teploty používané v laboratorních reaktorech.

Kadmium vykazovalo velmi rozdílný stupeň uvolnění v závislosti na typu paliva. U všech termicky upravených paliv byl stupeň uvolnění Cd výrazně nižší než u paliv surových, a to maximálně do 40 %. Z neupravených paliv byl výjimkou pouze dřevní materiál, u něhož stupeň uvolnění Cd nepřesáhl 43 %. Nízká mobilita kadmia u termicky upravených paliv mohla být způsobena nevhodnými spalovacími podmínkami souvisejícími s jejich práškovou strukturou. Nelze rovněž vyloučit, že během termické úpravy došlo k omezení mobility Cd tvorbou žáruvzdorných sloučenin s hliníkem a křemíkem. U ostatních paliv bylo kadmium do spalin uvolněno prakticky kompletně, s výjimkou kukuřice, kde byla část Cd pravděpodobně zachycena ve sklovité strusce.

Rtuť nebyla v rámci pilotního měření detekována v žádném vzorku popela, a vzhledem k jejímu velmi nízkému výskytu byla v následných experimentech sledována výhradně ve spalinách. Nejvyšších emisních faktorů Hg bylo dosaženo při spalování kalu (19,5  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{pal}}$ ), zatímco u ostatních paliv nepřesáhla hodnota emisního faktoru 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{pal}}$ . Emise rtuti tak byly ve srovnání s ostatními sledovanými prvky zanedbatelné. Dalším vysoce mobilním prvkem bylo olovo, které u všech paliv kromě kukuřice vykazovalo prakticky úplné uvolnění do spalin. Hodnoty emisních faktorů Pb tak zhruba odpovídaly jeho obsahu v původním palivu. Nejvyšší emise olova byly zaznamenány u kalu, digestátu a pyrolyzované slunečnice, zatímco u ostatních paliv nepřesáhly emisní faktory hodnotu 500  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{pal}}$ .

Relativní uvolnění chromu, mědi a niklu dosahovalo výrazně nižších hodnot, přestože jejich emisní faktory byly srovnatelné například s olovem. Při jejich kompletním uvolnění by emise těchto prvků Pb výrazně převýšily. Vzhledem k využití Cr, Cu a Ni v legovaných ocelích nelze vyloučit, že jejich obsah v původních palivech byl uměle navýšen při úpravě vstupních materiálů do formy pelet, případně během termické úpravy torefakcí či pyrolýzou. Jejich relativní uvolnění i celkové emisní faktory tak mohly být významně ovlivněny formou výskytu těchto příměsí. Dále je možné, že u paliv s vysokým obsahem chloru mohlo docházet k částečné kontaminaci vzorků prachu nebo popela korozními produkty materiálů spalovacího zařízení.

Nejméně mobilním stopovým prvkem byl mangan, který v extrémním případě pyrolyzovaného dřeva dosáhl relativního uvolnění pouze 6,5 %. U většiny ostatních paliv nepřesáhla tato hodnota 1,5 %. Přesto byly emisní faktory Mn, navzdory jeho nízké mobilitě, srovnatelné s ostatními sledovanými prvky.



Na základě naměřených výsledků lze stopové prvky podle míry jejich uvolnění rozdělit do tří skupin:

- 1) vysoce mobilní – Hg, Pb, Cd, As,
- 2) středně mobilní – Cr, Cu, Ni,
- 3) málo mobilní – Mn.

Zbývající prvky, konkrétně Sb, Tl a V, byly detekovány pouze ojediněle, a jejich mobilitu proto nelze na základě dostupných měření spolehlivě vyhodnotit. Vzhledem k nízkému a proměnlivému výskytu sledovaných prvků v jednotlivých palivech jsou zde uvedeny pouze výsledky stanovené za optimálního provozního režimu. Ve všech ostatních testovaných případech nebylo možné statisticky přisoudit změnu v koncentracích jednotlivých stopových prvků změně provozního režimu kotle.

Tab. 18: Emisní faktory stopových prvků pro jednotlivá paliva ( $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{pal}}$ ).

|                         | As    | Cd    | Co   | Cr     | Cu     | Hg   | Mn     | Ni     | Pb     | Sb    | Se    | Tl  | V   |
|-------------------------|-------|-------|------|--------|--------|------|--------|--------|--------|-------|-------|-----|-----|
| dřevo                   |       | 23,7  |      | 237,4  | 172,4  |      | 1550,9 | 27,1   | 65,6   |       |       |     |     |
| slunečnice              |       | 64,0  |      | 467,8  | 477,5  | 0,8  | 496,7  | 518,8  | 182,5  |       |       |     |     |
| plevy                   | 62,6  | 34,1  | 62,1 | 420,0  | 2250,0 | 1,1  | 1821,9 | 1100,0 | 116,3  |       |       |     |     |
| miscanthus              |       |       | 44,0 | 2501,2 | 642,5  | 1,0  | 492,3  | 1100,0 | 243,2  |       |       |     |     |
| kal                     | 640,0 | 95,2  |      | 88,8   | 528,1  | 19,5 | 2698,2 | 55,3   | 2141,5 |       |       |     |     |
| papír                   |       | 31,3  |      | 1526,2 | 508,0  |      | 1696,7 | 1100,0 | 5491,1 |       |       |     |     |
| digestát                | 360,4 |       |      | 339,5  | 333,4  | 1,6  | 0,0    | 925,4  | 2061,0 |       | 138,1 |     |     |
| kukuřice                | 22,6  | 22,3  | 2,1  | 157,2  | 1417,2 |      | 97,4   | 296,1  | 120,1  | 3,5   | 2,4   | 3,8 | 2,2 |
| dřevo <sup>T</sup>      |       | 116,6 |      | 337,6  | 404,4  | 0,7  | 2359,1 | 181,8  | 5417,0 | 122,3 |       |     |     |
| dřevo <sup>P</sup>      |       | 54,3  | 15,4 | 1254,4 | 1068,2 | 0,3  | 2700,0 | 326,2  | 4258,3 |       |       |     |     |
| slunečnice <sup>R</sup> |       | 29,6  |      | 274,6  | 611,2  | 0,5  | 226,9  | 193,3  | 222,4  |       |       |     |     |
| slunečnice <sup>T</sup> |       | 30,2  |      | 418,9  | 750,1  |      | 389,8  | 86,6   | 367,8  |       |       |     |     |
| slunečnice <sup>P</sup> |       |       |      | 478,5  | 1917,9 |      | 1019,3 |        | 1362,8 |       |       |     |     |
| plevy <sup>T</sup>      | 170,9 | 275,0 |      | 671,9  | 1578,0 | 0,4  | 1962,8 | 1081,6 | 2275,9 | 63,7  |       |     |     |
| plevy <sup>P</sup>      |       | 262,2 |      | 1292,6 | 1649,6 | 0,8  | 1840,3 | 458,9  | 7250,9 |       |       |     |     |

## 7. Závěr

Předložená výzkumná zpráva se komplexně zabývá problematikou vzniku, složení a chování tuhých znečišťujících látek (TZL), zejména jemných částic menších než  $PM_{10}$ , vznikajících při spalování biomasy a alternativních paliv. Pozornost je soustředěna nejen na samotnou produkci prachových částic, ale také na přenos těžkých kovů z paliva do spalín a jejich vazbu na jednotlivé frakce částic, což představuje klíčový aspekt z hlediska environmentálních a zdravotních dopadů spalovacích procesů.

V první části zprávy byla provedena detailní charakterizace vybraných reprezentativních paliv zahrnujících dřevní biomasu, zemědělské zbytky, energetické plodiny a alternativní paliva, včetně paliv s předpokládaným zvýšeným obsahem těžkých kovů. Byly stanoveny jejich základní palivové vlastnosti, elementární složení a složení popeloviny, což umožnilo identifikovat významné rozdíly mezi jednotlivými skupinami paliv a posoudit jejich potenciální vliv na tvorbu TZL a přenos anorganických složek při spalování.

Laboratorní výzkum zaměřený na simulovaný termický rozklad paliv v termogravimetrickém analyzátoru ve spojení s on-line měřením velikostní distribuce částic poskytl detailní pohled na mechanismy vzniku jemných a ultrajemných částic. Bylo prokázáno, že produkce částic je úzce spjata s uvolňováním prchavé hořlaviny a že atmosféra rozkladu (oxidační vs. redukční) významně ovlivňuje jak celkový počet částic, tak jejich velikostní rozdělení. Tyto výsledky potvrzují, že laboratorní metody představují vhodný nástroj pro studium základních mechanismů tvorby částic, avšak samy o sobě nemohou plně nahradit měření v reálných spalovacích podmínkách.

Klíčovou část zprávy tvoří experimentální výzkum realizovaný na reálném spalovacím zařízení, který umožnil sledovat vliv provozních parametrů, typu paliva a konstrukce hořáku na emise  $PM_{10}$  a přenos těžkých kovů. Měření ukázala, že kvalita spalování, stabilita plamene, přebytek spalovacího vzduchu a teplotní pole v ohništi mají zásadní vliv na vznik TZL i na rozdělení těžkých kovů mezi pevnou a plynnou fázi. Bylo potvrzeno, že jemné prachové částice představují významný nosič těžkých kovů, přičemž jejich vazba je silně závislá na chemickém složení popeloviny a provozních podmínkách spalování.

Výsledky dále ukázaly, že u některých paliv dochází k výrazným provozním problémům, jako je spékání popeloviny, tvorba aglomerátů nebo unášení jemných částic paliva, které mohou významně ovlivnit emisní charakteristiky zařízení. Tyto jevy je nutné zohlednit jak při interpretaci výsledků měření, tak při návrhu a optimalizaci spalovacích technologií.

Celkově lze konstatovat, že zpráva poskytuje ucelený soubor experimentálních dat a poznatků o vzniku a chování částic  $PM_{10}$  a přenosu těžkých kovů při spalování biomasy a alternativních paliv. Získané výsledky představují významný přínos pro další výzkum a vývoj nízkoemisních spalovacích technologií a vytvářejí kvalitní podklad pro návrh opatření směřujících ke snížení environmentálních a zdravotních rizik spojených s energetickým využitím těchto paliv.