

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**ZÁVĚREČNÁ
PRÁCE**

2018

**BÁRA
DOLEŽALOVÁ**

Anotační list

Jméno autora:	Bára Doležalová
Název BP/DP:	Emise plyných znečišťujících látek při spalování biomasy
Anglický název:	Emissions of gaseous pollutants in combustion of biomass
Akademický rok:	2017/2018
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky/Energetika
Vedoucí BP/DP:	Ing. Matěj Vodička
Konzultant:	
Bibliografické údaje:	Počet stran: 45 Počet obrázků: 18 Počet tabulek: 12 Počet příloh: 0
Klíčová slova:	Biomasa, spalování biomasy, znečišťující látky, emisní limity
Keyword:	Biomass, combustion of biomass, pollutants, emission limits
Anotace:	Práce se zabývá popisem palivových vlastností biomasy v souvislosti s jejím původem a strukturou, popisem základních plyných znečišťujících látek vzniklých spalováním pevných paliv a specifiky jejich tvorby při spalování biomasy ve srovnání se spalováním fosilních pevných paliv.
Abstract:	This thesis deals with the description of biomass fuel properties in consequence of its origin and structure, with the discription of gaseus pollutants produced in combustion of solid fuels, and with the specifics of gaseous pollutants formation in combustion of biomass in comparison to combustion of fossil solid fuels.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	Doležalová	Jméno: Bára	Osobní číslo: 457667
Fakulta/ústav:	Fakulta strojní		
Zadávající katedra/ústav:	Ústav energetiky		
Studijní program:	Teoretický základ strojího inženýrství		
Studijní obor:	bez oboru		

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:
Emise plyných znečišťujících látek při spalování biomasy

Název bakalářské práce anglicky:
Emissions of gaseous pollutants in combustion of biomass

Pokyny pro vypracování:
- rešeršní zpracování palivových vlastností biomasy a specifik tvorby plyných znečišťujících látek při jejím spalování

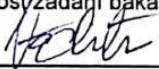
Seznam doporučené literatury:


Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:
Ing. Matěj Vodička, ústav energetiky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **16.04.2018** Termín odevzdání bakalářské práce: **04.06.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2019**

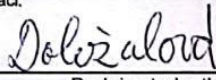

Ing. Matěj Vodička
podpis vedoucí(ho) práce


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

27 -04- 2018
Datum převzetí zadání


Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 4. 6. 2018

.....

Bára Doležalová

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Matěji Vodičkovi za vstřícný přístup, za čas, který mi věnoval a za veškeré cenné rady, které mi umožnily dokončit moji práci.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Vlákna celulózy obalené hemicelulózou a ligninem [29]	14
Obrázek 2: Struktura celulózy [30]	14
Obrázek 3: Struktura hemicelulózy [30]	15
Obrázek 4: Struktura ligninu [31]	15
Obrázek 5: Dřevěné brikety [11]	17
Obrázek 6: Dřevěné pelety bez kůry [10]	17
Obrázek 7: Graf závislosti výhřevnosti na obsahu vody [4]	19
Obrázek 8: Srovnání prvkového složení hořlaviny různých paliv včetně jejich výhřevností [33]	21
Obrázek 9: Vliv teploty na tvorbu emisí NO ₂ při spalování biomasy [9]	29
Obrázek 10: Druhy NO _x v závislosti na produkci a teplotě spalování [16]	30
Obrázek 11: Závislost tvorby NO na přebytku kyslíku [16]	31
Obrázek 12: Mechanismus vzniku palivových NO _x [16]	31
Obrázek 13: Závislost koncentrace CO na přebytku vzduchu v lokálních topeništích [18]	33
Obrázek 14: Struktura PCDD (vlevo) a PCDF (vpravo) [24]	34
Obrázek 15: Diagram chlorové koroze [25]	36
Obrázek 16: Schéma prohořivacího, odhořivacího, zplyňovacího a automatického kotle [27]	38
Obrázek 17: Emisní faktory NO _x přepočtené na výhřevnost paliva. [28]	39
Obrázek 18: Emisní faktory CO přepočtené na výhřevnost paliva. [28]	39

Seznam tabulek

Tabulka 1: Vliv obsahu vody na výhřevnost paliva [6]	18
Tabulka 2: Složení popeloviny dřeva a hnědého uhlí v hm. % oxidů prvků [13]	20
Tabulka 3: Tavitelnost popelovin biomasy a uhlí [13].....	20
Tabulka 4: Chemické složení hořlaviny dřevní hmoty a hnědého uhlí [6]	21
Tabulka 5: Vlastnosti a složení vybraných biopaliv a fosilních paliv [6]	22
Tabulka 6: Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje, které byly uvedeny do provozu po 7. 1. 2014 [17]	25
Tabulka 7: Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje, které byly uvedeny do provozu do 7. 1. 2014 [17]	25
Tabulka 8: Specifické EL pro stacionární zdroje uvedené do provozu před 20. 12. 2018 [17]	26
Tabulka 9: Specifické EL pro stacionární zdroje uvedené do provozu před 20. 12. 2018 [17]	26
Tabulka 10: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na pevná paliva, uvedený do provozu do 31. 12. 2017 [32]	27
Tabulka 11: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na pevná paliva, uvedený do provozu od 1. 1. 2018 [32].....	27
Tabulka 12: Obecné emisní limity [17]	28

Seznam zkratek

EL – emisní limity

TZL – tuhé znečišťující látky

PAH – polychlorované aromatické uhlovodíky

PCB – polychlorované bifenyly

PCCD/F – polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany

PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky

SSZ – stacionární spalovací zdroje

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Biomasa.....	11
3. Rozdělení biomasy.....	11
3.1 Biomasa rostlinného původu	13
3.1.1 Rychle rostoucí dřeviny	13
3.1.2 Sláma z obilovin a řepky.....	13
3.1.3 Olejnaté plodiny.....	13
3.1.4 Stavební složky biomasy.....	14
3.2 Biomasa živočišného původu	16
3.3 Biomasa lesního původu	16
3.4 Zušlechťování biomasy.....	16
3.4.1 Pelety.....	17
3.4.2 Brikety	17
4. Charakteristické vlastnosti biomasy	18
4.1 Výhřevnost	18
4.2 Vlhkost	19
4.3 Obsah popelovin.....	20
4.4 Chemické složení hořlaviny	21
4.5 Prchavá hořlavina	22
4.6 Porovnání vlastností a složení vybraných biopaliv a fosilních paliv	22
5. Spalování	23
6. Legislativa.....	24
6.1 Emisní limity pro spalovací zdroje o příkonu 50 MW a vyšším	24
6.2 Emisní limity pro spalovací zdroje o příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW	26

6.3 Minimální emisní požadavky pro spalovací zdroje o příkonu 300 kW a nižším	27
6.4 Obecné emisní limity	28
7. Plynné znečišťující látky vznikající při spalování biomasy	28
7.1 Oxidy dusíku NO _x	29
7.1.1 Mechanismy vzniku oxidů dusíku	30
7.1.2 Tvorba NO ₂	32
7.2 Oxid uhelnatý CO	32
7.3 Sloučeniny síry SO _x	33
7.3.1 Oxid siřičitý	34
7.4 Sloučeniny chloru	34
7.4.1 Dioxiny	34
7.4.2 Chlorová koroze	36
8. Porovnání emisních faktorů při spalování biomasy a uhlí	36
8.1 Emisní faktor	37
8.2 Spalovací zařízení	37
8.3 Hodnoty emisních faktorů	38
9. Závěr	40
Bibliografie	41

1. Úvod

Zásadním tématem posledních let v oblasti energetiky jsou obnovitelné zdroje. Využívání energie z obnovitelných zdrojů je z ekologického hlediska velmi atraktivní a lze očekávat, že jejich podíl na celkové produkci energie bude v budoucnu vzrůstat, vzhledem k omezenému množství fosilních zdrojů energie, u kterých je znepokojující především vysoká produkce skleníkových plynů (CO_2 , NO_x atd.), látek působící kyselou dešť (SO₂, NO_x), látek znečišťující odpadní vody atd.

Česká republika se zavázala vstupem do Evropské unie, že do r. 2010 bude 8 % výroby elektrické energie z obnovitelných zdrojů a do r. 2020 dokonce procent 13. Celková energie z obnovitelných zdrojů v roce 2016 byla bezmála 185 PJ a z toho zhruba 80 % tvořila energie z biomasy. [1] [2]

Práce se zabývá rozdělením biomasy z pohledu původu, palivovými vlastnostmi biomasy, a především znečišťujícími látkami, které vznikly při spalování pevných paliv. Dále se zabývá obecnými a specifickými emisními limity uzákoněnými Českou republikou a porovnává emisní faktory při spalování biomasy a uhlí.

2. Biomasa

Biomasou je obecně označována veškerá organická hmota, která vzniká prostřednictvím fotosyntézy, anebo hmota živočišného původu, která neprošla mineralizací. Jedná se tedy o obnovitelný zdroj energie. Nemůžeme sem tedy zařadit uhlí, ropu a zemní plyn, které se řadí mezi neobnovitelné zdroje, a označujeme je jako fosilní paliva.

Dle definice zákonem č. 352/2002 Sb. se biomasou rozumí rostlinný materiál, který lze použít jako palivo pro účely využití jeho energetického obsahu, pokud pochází ze zemědělství, lesnictví, nebo z potravinářského průmyslu, z výroby surové buničiny a z výroby papíru z buničiny, ze zpracování korku, ze zpracování dřeva s výjimkou dřevního odpadu, který obsahuje halogenované organické sloučeniny nebo těžké kovy v důsledku ošetření látkami na ochranu dřeva nebo nátěrovými hmotami, a dřevní odpad pocházející ze stavebnictví. [3]

Biomasa se může jevit jako skvělý zdroj energie oproti fosilním palivům, jak z hlediska vyčerpatelnosti, tak z hlediska vypouštění skleníkových plynů do ovzduší. Avšak jedním z hlavních problémů biomasy je její míra vlhkosti, která má přímý vliv na výhřevnost. Spalování vlhkých paliv v podobě různých druhů biomasy má neblahý dopad jak na účinnost spalovacího procesu, tak i na zvýšenou tvorbu emisí. [4] Této problematice se práce věnuje v dalších kapitolách.

3. Rozdělení biomasy

Z pohledu obsahu vody:

- Suchou – zejména dřevo, sláma a další suché zbytky z pěstování zemědělských plodin, lesnictví a průmyslu. Lze ji využít k přímému spalování, případně dosušení a následnému spalování.
- Mokrou – především tekuté odpady, jako kejda a další odpady ze živočišné výroby, a tekuté komunální odpady organického původu. Nelze je spalovat přímo a využívají se zejména v bioplynových technologiích.
- Speciální – olejiny, škrobové a cukernaté plodiny. Využívají se ve speciálních technologiích, v energetice zejména k výrobě alternativních paliv. [5]

Z pohledu původu:

- Biomasa rostlinného původu – neboli fytomasa. Do této skupiny patří cíleně pěstovaná biomasa, rychle rostoucí dřeviny, sláma a olejnaté plodiny.
- Biomasa živočišného původu – exkrementy hospodářských zvířat, kejda, pevný hnůj a kafilerní tuky.
- Biomasa lesního původu – neboli dendromasa. Jedná se o palivové dřevo, dřevní štěpku a zbytky z hospodaření v lesích. [5]

Z pohledu získávání biomasy:

- Biomasa cíleně pěstovaná k energetickým účelům – pro výrobu ethanolu se pěstují plodiny jako cukrová řepa, obilí, brambory, cukrová třtina. Řepka olejná pro výrobu surových olejů a poté např. vrby, topoly, olše pro přímé spalování.
- Biomasa odpadní – rostlinné zbytky ze zemědělské výroby (kukuřičná a obilná sláma, odpady ze sadů a vinic), odpady z živočišné výroby (exkrementy hospodářských zvířat, zbytky krmiv), organické odpady z průmyslových výrob (odpady z jatek, mlékáren, lihovarů, konzerváren) a lesní odpady (kůra, větve, pařezy, klest). [6]

Z pohledu energetických přeměn:

- Biomasa vhodná pro spalování a zplyňování – odpady dřevařského průmyslu (piliny, hobliny), zemědělské odpady (sláma, odpadní zrno), odpady lesního hospodářství (kůra, probírkové dřevo), speciálně pěstované energetické dřeviny a rostliny.
- Biomasa vhodná pro anaerobní fermentaci¹ – komunální a průmyslové odpadní vody, tuhé odpady, kravský hnůj a exkrementy z velkochovů vepřů a drůbeže. [7]
- Biomasa vhodná pro výrobu alternativních paliv – olejnaté plodiny pro výrobu rostlinných olejů (bionafty), cukernaté plodiny pro výrobu bioethanolu a anaerobně fermentované organické materiály pro výrobu bioplynu.

¹ Biologický proces rozkladu organické hmoty, probíhající za nepřístupu vzduchu. Hlavním produktem je bioplyn.

3.1 Biomasa rostlinného původu

3.1.1 Rychle rostoucí dřeviny

Jedná se o dřeviny pěstované za účelem energetického využití, mají vysoký roční výnos z osázené plochy a období mezi sklizněmi je poměrně krátké (3–7 let). Není potřeba příliš kvalitní půda, ale je nutné, aby dřeviny měli dostatečný přísun vláhy, a aby stroje měly snadný přístup pro mechanizovanou sklizeň. V České republice se pro pěstování rychle rostoucích dřevin využívají zejména různé druhy topolů, vrby a olše. [6] [8]

3.1.2 Sláma z obilovin a řepky

Jelikož se v ČR pěstují obiloviny zhruba na 50 % zemědělské půdy, může se sláma z obilovin jevit jako perspektivní zdroj biomasy. Avšak nesmíme zapomenout, že pro energetické účely nelze využít slámu všechnu. Část slámy musí zůstat jako stelivo a krmivo a část slámy musí zůstat na polích jako hnojivo k zaorání. Proto pro energetické účely můžeme počítat pouze s 30 % této produkce. Dalšími nevýhodami slámy z obilovin jsou doprava, skladování a pořizování nových spalovacích zařízení. V současné době však v podnicích vznikají samostatné spalovny a zemědělci se tak stávají více nezávislí na zdražování fosilních paliv.

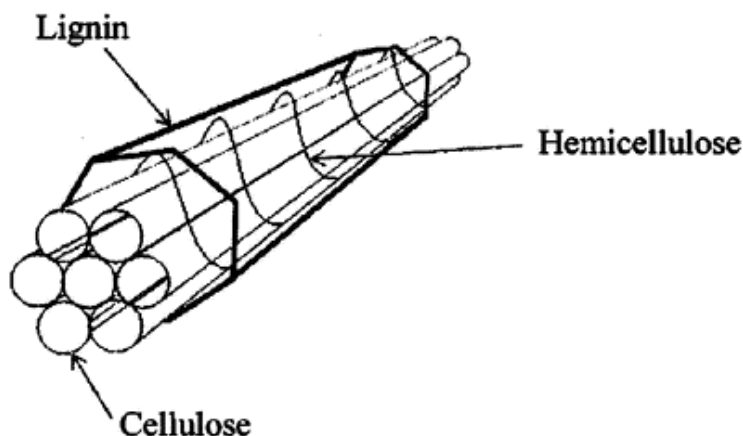
V důsledku dobré ceny, nastavení dotací a možnosti využití pro výrobu biopaliva můžeme na polích České republiky vidět rozšíření produkce řepky olejné. Ta nám poskytuje jako vedlejší produkt řepkovou slámu. Ze stejných důvodů jako u slámy z obilovin můžeme ve skutečnosti využít jen zhruba 60 % slámy. Řepková sláma má vyšší výhřevnost než sláma z obilovin. [7]

3.1.3 Olejnaté plodiny

Mezi olejnaté plodiny patří řepka olejná, slunečnice, len a další hospodářské plodiny. Ze semen těchto plodin je za tepla lisován olej. Lisováním získáme přibližně 50 % oleje. Pokrutiny můžeme dále využít, a to smícháním s technickým rozpouštědlem a ze směsi se destilací odděluje olej od rozpouštědla. Celková výtěžnost procesu může být až 98 %. Získaný olej se dále zpracovává například na bionaftu. [8]

3.1.4 Stavební složky biomasy

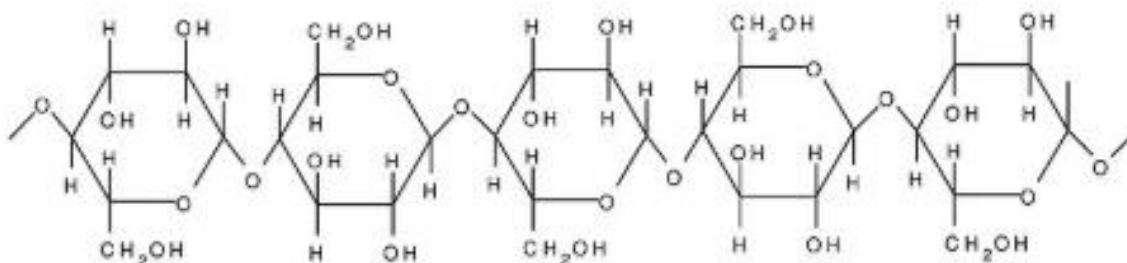
Biomasa rostlinného původu má však jednu společnou vlastnost a tou je buněčná struktura. Tu tvoří především celulóza, hemicelulóza a lignin – 70–90 % suché hmoty rostliny. [9]



Obrázek 1: Vlákna celulózy obalené hemicelulózou a ligninem [29]

Celulóza

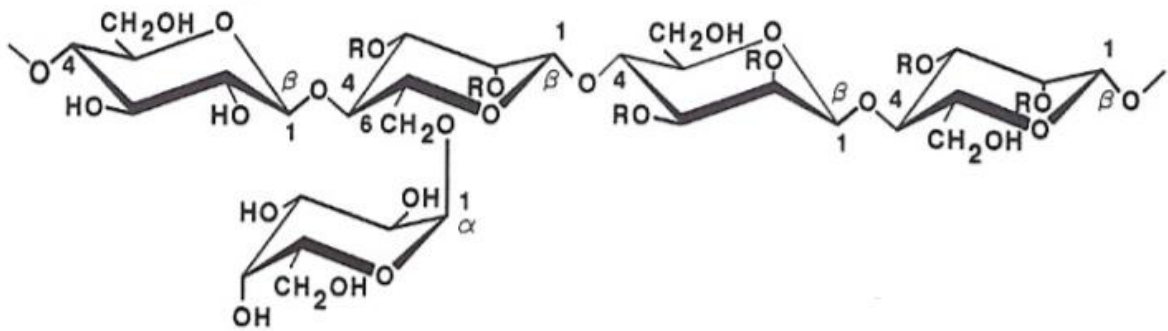
Hlavní stavební složka biomasy, která tvoří průměrně 50 hm.% rostliny. Jedná se o polysacharid, jehož základem jsou molekuly β -D-glukózy. Obsahuje přibližně 40 % uhlíku, 52 % kyslíku a 6 % vodíku. [9]



Obrázek 2: Struktura celulózy [30]

Hemicelulóza

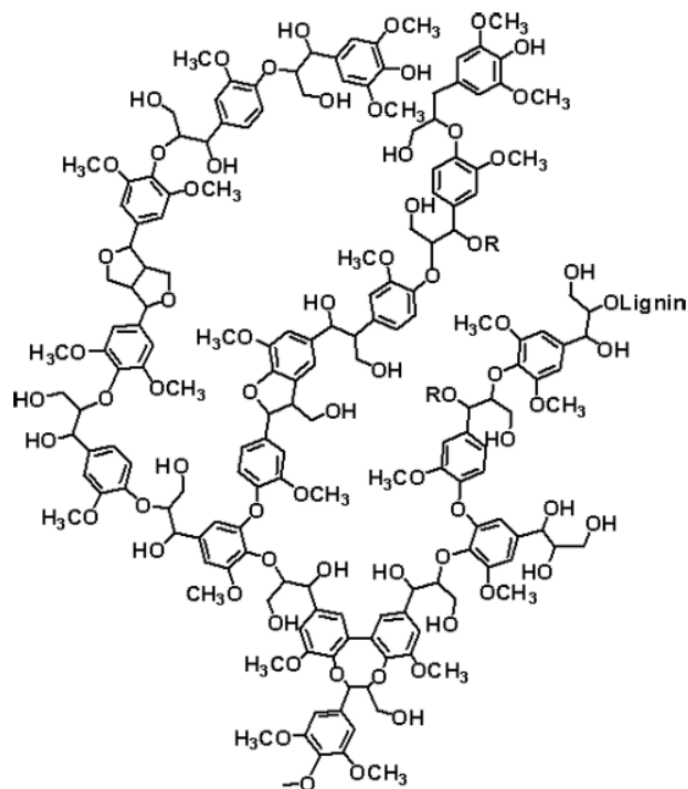
Hemicelulóza je z hlediska zastoupení v biomase na druhém místě. Rostliny se obvykle skládají z 20–35 % hemicelulózy. Nejedná se o sloučeninu, ale o skupinu látek obsahující kyselé i neutrální složky různých velikostí. Dominantní složkou hemicelulózy je sacharid D-xylóza. Hemicelulóza slouží jako spojení mezi ligninem a celulózními vlákny a dodává tak pevnost lignocelulózovým materiálům. [9]



Obrázek 3: Struktura hemicelulózy [30]

Lignin

Rostliny obsahují obvykle 15-35 % ligninu. Jedná se o amorfní polymer složený ze tří různých typů fenylypropanových jednotek. V podobě amorfní struktury obklopuje vlákna celulózy, se kterou je přímo svázán etherovými vazbami. Díky tomu poskytne rostlině strukturální podporu a nerozpustnost ve vodě. Lignin obsahuje přibližně 65 % uhlíku, 30 % kyslíku a 6 % vodíku. [9]



Obrázek 4: Struktura ligninu [31]

3.2 Biomasa živočišného původu

Do biomasy živočišného původu patří exkrementy hospodářských zvířat – kejda a pevný hnůj. Podíl sušiny se liší dle živočišného druhu a odráží se poté v množství vyprodukovaného metanu při anaerobní fermentaci.

Kejda je směs tuhých a kapalných zvířecích exkrementů produkovaná ustájenými zvířaty bez podestýlky. Na rozdíl od pevného hnoje, kde jsou zvířata ustájená s podestýlkou.

Jako zdroj biomasy lze také použít odpadní kafilerní tuk. Výhodou těchto tuků je příznivá cena, ovšem negativem je velké množství volných kyselin a vysoká teplota tuhnutí. Kafilerní tuk se využívá hlavně pro spolu-spalování nebo přeměnu na bionaftu. [8]

3.3 Biomasa lesního původu

Pod pojem biomasa lesního původu neboli dendromasa patří palivové dřevo a zbytky z hospodaření v lesích. Při těžbě dřeva je v lese zanechána část odpadu v podobě pařezů, kořenů, větví, stromků a podobně. Při těžbě dřeva vzniká přibližně 30 % dřevních odpadů a 70 % surového dřeva. Surové dřevo dále prochází pilařským zpracováním, kde vzniká přibližně 36 % dřevního odpadu nebo se zpracovává v dřevozpracujících závodech, kde může vznikat až 64 % dřevního odpadu. Dřevní odpad lze využít pro energetické účely, avšak z ekologických, technických a ekonomických důvodů lze reálně využít jen zhruba 40 % dřevního odpadu. [7]

Dendromasu využíváme pro spalování rovnou v původní formě (surové dříví, větve atd.) nebo v zušlechtěné formě v podobě briket či pelet.

3.4 Zušlechtování biomasy

Zušlechtováním biomasy lze získat sekundární palivo, které má značně lepší homogenitu oproti surové biomase. Homogenita dělá sekundární paliva vhodnějšími pro spalování v kotlích, kde dochází k jejich dokonalejšímu spalování, a jsou vůči kotli šetrnější nežli surová biomasa. Tato sekundární paliva, jako jsou pelety a brikety, disponují vysokou energetickou hustotou, tepelnou výhřevností a skvělými vlastnostmi, co se týče dopravy, manipulace a umožňují ekonomické skladování. Nevýhodou

takovýchto úprav surové biomasy je cena následných sekundárních produktů, k jejichž výrobě byl využit některý technologický proces a je nutné tedy uvažovat i tyto náklady.

3.4.1 Pelety

Pelety jsou vysoce stlačené výlisky válcovitého tvaru, obvykle o průměru 6 mm a délce od 5 až do 40 mm. Kromě dřevěných pelet, existují i pelety rostlinné, kůrové, rašelinové a tzv. směsné pelety, které jsou jejich vzájemnou směsí. Při peletování dochází k lisování vstupní vysušené suroviny (pilin) na prstencové nebo ploché matrici bez dalších směsí, pojiv nebo lepidel. Popel ze spalovacího procesu lze pak výhodně využít jako zahradní hnojivo. [10]

3.4.2 Brikety

Brikety jsou pevným biopalivem lisovaných do tvaru válečků nebo hranolů o průměru 40 až 100 mm a délky do 300 mm. Na trhu se můžeme setkat s briketami ze dřeva, kůry, slámy, energetických plodin anebo s briketami vyrobených ze směsí těchto materiálů. Brikety jsou vyráběny lisováním z vysušených dřevních nebo rostlinných zbytků ve speciálních briketovacích lisech bez dalších pojiv a lepidel. Výhodnost briket tkví v trvalé nízké vlhkosti a popel ze spalovacího procesu lze využít jako minerální hnojivo. [11]



Obrázek 6: Dřevěné pelety bez kůry [10]



Obrázek 5: Dřevěné brikety [11]

4. Charakteristické vlastnosti biomasy

Různé druhy biomasy se liší svými fyzikálními, chemickými a biologickými vlastnostmi. Nejdůležitějšími vlastnostmi biomasy jsou výhřevnost, vlhkost, obsah popelovin, chemické složení hořlaviny a množství prchavé hořlaviny.

4.1 Výhřevnost

Výhřevnost je definována jako teplo, které se uvolní dokonalým spálením jednotkového množství paliva, jestliže voda vzniklá spalováním zůstává v plynném stavu. [12]

Závislost výhřevnosti na obsahu vody v palivu je dána vztahem [6]:

$$H_u = \frac{H_{uWf} \cdot (100 - W) - (r \cdot W)}{100} \text{ [MJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

kde

H_u – skutečná výhřevnost paliva

H_{uWf} – výhřevnost sušiny

W – obsah vody v palivu (energetická vlhkost)

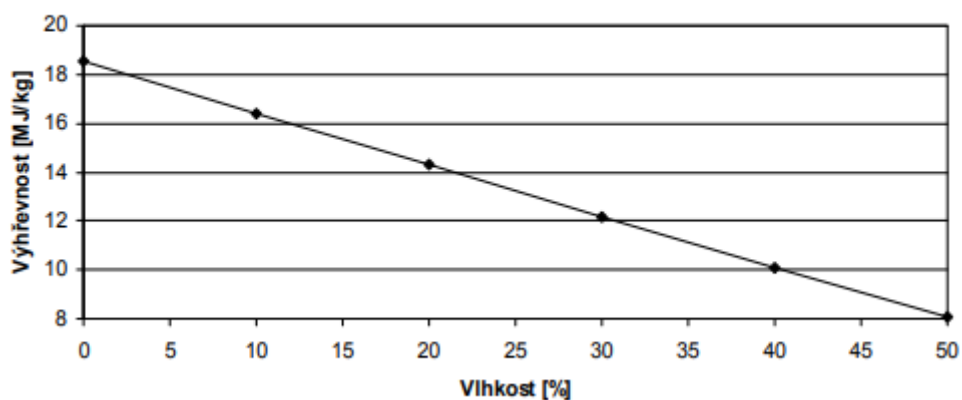
r – teplo potřebné k odpaření 1 kg vody

Největší vliv na výhřevnost má voda obsažená v biomase, jelikož se při hoření voda odpařuje a tím snižuje základní výhřevnost biomasy, jak můžeme vidět v tabulce 1 a na obrázku 7, který zobrazuje lineární závislost výhřevnosti na obsahu vody. Mimo jiné výhřevnost klesá i se stářím dřeva, jelikož čelí působení hub, plísní a mikroorganismů. [4]

Obsah vody	Palivo	
	Výhřevnost dřeva	Výhřevnost kůry
%	MJ·kg ⁻¹	MJ·kg ⁻¹
0	18,5	18,8
10	16,4	16,7
20	14,3	14,6
30	12,2	12,5
40	10,1	10,5
50	8,0	8,4
60	6,0	6,3

Tabulka 1: Vliv obsahu vody na výhřevnost paliva [6]

Závislost výhřevnosti na obsahu vody



Obrázek 7: Graf závislosti výhřevnosti na obsahu vody [4]

4.2 Vlhkost

Vlhkost neboli množství vody v biomase závisí na zdrojích, ze kterých biomasu získáme a určuje kvalitu spalovacího procesu. Vlhkost pod 20 % se považuje za optimální a pro efektivní využití paliva musíme biomasu vysušit na vlhkost pod 30 %.

Obsah vody v biomase pro energetiku je dán vztahem [6]:

$$W = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \cdot 100 [\%]$$

kde

H_1 – hmotnost vzorku surové dřevní hmoty v kg

H_2 – hmotnost vzorku po usušení v kg

Obsah vody v biomase pro dřevozpracující průmysl je dán vztahem [6]:

$$W_d = \frac{H_1 - H_2}{H_2} \cdot 100 [\%]$$

Ze vztahů je patrné, že dřevařská vlhkost se vztahuje k suchému vzorku a energetická k vzorku původnímu, a proto je tedy nutné vždy znát s jakou vlhkostí počítáme. V další kapitolách této práce je uvažována pouze vlhkost energetická.

4.3 Obsah popelovin

Obsah popela je velice důležitým parametrem paliva, respektive jeho teplota tání, měknutí a tečení. V tabulce 2 můžeme vidět značnou odlišnost prvkového složení popeloviny dřeva a uhlí, které má přímou souvislost s odlišným chováním popelovin při vysokých teplotách.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Mn	Ti	P	S
dřevo	8,4	1,5	2,2	3,87	22,7	0,41	49,32	0,12	0,01	4,85	5,44
uhlí	44,7	27,5	11,1	2,01	6,71	1,16	1,11	0,04	1,97	0,59	3,22

Tabulka 2: Složení popeloviny dřeva a hnědého uhlí v hm. % oxidů prvků [13]

Z tabulky 3 je opět vidět značná odlišnost charakteristických teplot u popelovin biomasy, které jsou o 200 až 400 °C nižší než u uhlí. Rozdílnost teplot způsobuje komplikace při spalovacím procesu, kdy je teplota tání popela nižší než teplota plamene při spalování, a tak dochází k zablokování spalovací komory. Nedokonale prohořené palivo sebou nese značné množství nevýhod jako sníženou účinnost kotle či výrazně zvýšenou produkci emisí CO a uhlovodíků. Předejít tomu můžeme zcela odlišnou konstrukcí spalovací komory v porovnání s uhlím nebo namícháním paliva s obsahem o nižší teplotě tání s palivem obsahující popel s vysokou teplotou tání. [13] [12]

Množství popela v palivech z biomasy se průměrně pohybuje mezi 1 až 6 % (pro srovnání – množství popela v černém uhlí se pohybuje mezi 10–13 %). Jedním z logických využití popela z biomasy je jako hnojivo v zemědělství, jelikož obsahuje živiny jako Ca, K, S, Mg, P, Na a mikroživiny podporující růst rostlin. Dále lze popel využít jako přídatek do kompostů. [14]

	Teplota měknutí [°C]	Teplota tání [°C]	Teplota tečení [°C]
Dřevo	1255	1280	1320
Šťovík	1150	1170	1200
Chrastice	860	905	980
Seno	1080	1170	1200
Hnědé uhlí	1400	1470	> 1500

Tabulka 3: Tavitelnost popelovin biomasy a uhlí [13]

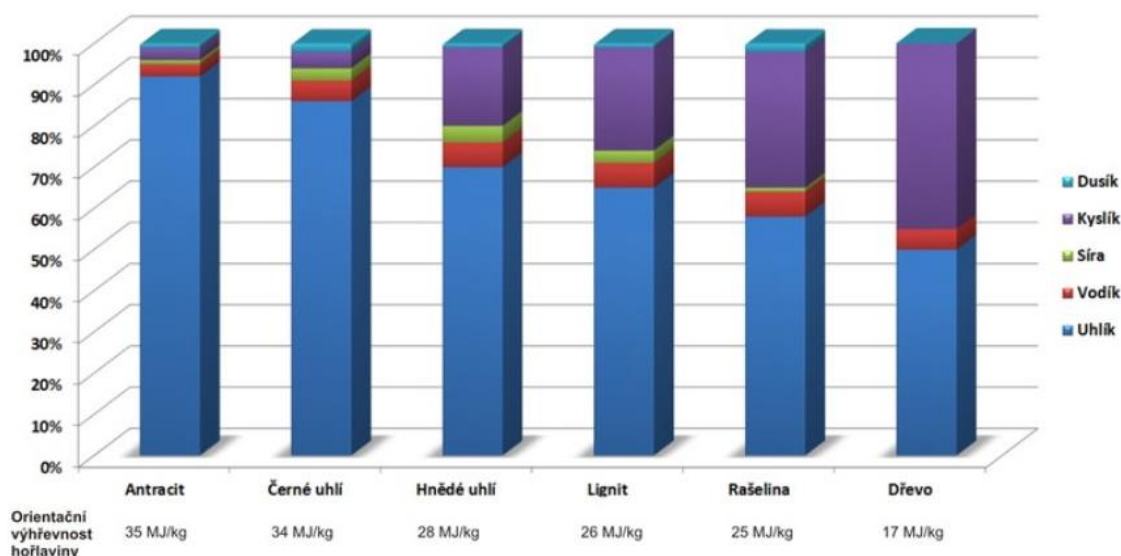
4.4 Chemické složení hořlaviny

Složka v %	Dřevo			Kůra	Hnědé uhlí
	Jehličnaté	Listnaté	Smišené		
Uhlík	51,0	50,0	50,5	51,4	69,5
Vodík	6,2	6,2	6,2	6,1	5,5
Kyslík	42,2	43,3	42,7	42,2	23,0
Síra	-	-	-	-	1,0
Dusík	0,6	0,6	0,6	0,3	1,0
Popeloviny	1,0	1,0	1,0	2,3	25,0

Tabulka 4: Chemické složení hořlaviny dřevní hmoty a hnědého uhlí [6]

Z tabulky 4 je patrná zásadní přednost, že dřevní biomasa téměř neobsahuje síru. Tudiž při spalování vzniká jen velmi malé množství SO_2 , na rozdíl od spalování uhlí, u kterého je vždy nutné používat technologie dodatečného odsíření spalin. [15]

Můžeme si také všimnout, že prvkové složení dřevní biomasy se příliš nemění. To souvisí s buněčnou strukturou rostlinné biomasy, která byla popsána v kapitole 3.1.4 Stavební složky biomasy. Ze struktury celulózy, hemicelulózy a ligninu můžeme vidět, že uhlík je v rostlinné biomase vázán ve sloučeninách obsahující mimo jiné i značné množství kyslíku, díky čemuž je výhřevnost sušiny v biomase nižší než u fosilních paliv. Srovnání různých paliv můžeme vidět na obrázku 8 včetně jejich výhřevností.



Obrázek 8: Srovnání prvkového složení hořlaviny různých paliv včetně jejich výhřevností [33]

4.5 Prchavá hořlavina

Prchavá hořlavina je množství plynné látky, která se uvolní z hořlaviny paliva při jeho zahřívání za nepřístupu vzduchu, a z hlediska spalovacího procesu je důležitou vlastností. Nejméně prchavé hořlaviny obsahuje černé uhlí a nejvíce rašelina a dřevo. Z toho lze logicky vyvodit, že mladší paliva (především biopaliva) se zapalují snadněji než paliva starší.

Pro spalování biomasy je typické hoření tzv. dlouhým plamenem. Prchavá hořlavina pak při stupňovitém přívodu spalovacího vzduchu dohořívá v prostorách nad ohništěm. Spalování tedy probíhá v topeništích konstrukčně určených přímo na biomasu. V klasických topeništích dochází k nedokonalému spalování a k uvolňování ekologicky nežádoucích emisí. Zároveň dosahujeme velmi nízké účinnosti. [15]

4.6 Porovnání vlastností a složení vybraných biopaliv a fosilních paliv

Palivo	Rozmezí	Výhřevnost MJ·kg ⁻¹	Obsah popelovin %	Vlhkost %	Elementární složení				
					C %	H %	O %	N %	S %
Obilní sláma	min.	15,0	3,5	12,0	43,9	5,4	38,0	0,3	0,1
	max.	17,5	6,5	25,0	48,0	6,4	43,3	0,7	0,2
Obiloviny	min.	15,5	3,0	12,0	45,0	6,0	39,5	1,0	0,1
Sláma + zrno	max.	18,5	5,6	25,0	46,6	6,9	42,6	1,8	0,2
Miscanthus ²	min.	15,0	2,5	12,0	45,0	5,5	36,0	0,5	0,1
Sloní tráva	max.	17,6	8,0	40,0	49,0	6,5	41,3	1,7	0,3
Seno	min.	13,5	4,2	15,0	45,0	6,0	38,8	0,8	0,1
	max.	17,7	5,8	25,0	48,6	6,6	44,3	1,1	1,1
Dřevo	min.	16,9	0,2	10,0	45,0	5,3	41,4	0,1	0,0
	max.	19,0	3,0	60,0	52,0	6,5	46,0	1,7	0,3
Řepkový olej	min.	35,0	0,0	do 0,5	77,0	12,0	11,0	0,1	0,0
Etanol		27,0	0,0	do 2,0	52,0	13,0	25,0	0,0	0,0
Zemní plyn	min.	32,0	do 0,5	do 0,5	86,0	13,0	0,3	0,3	0,3
Hnědé uhlí	min.	14,0	3,0	10,0	27,5	2,5	12,0	0,3	0,5
	max.	23,0	33,0	30,0	64,0	5,8	33,0	1,5	6,0
Černé uhlí	min.	27,0	3,7	10,0	65,0	2,8	5,0	0,9	0,5
	max.	32,5	17,0	30,0	84,0	5,0	9,1	2,0	1,5

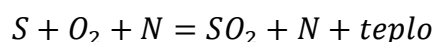
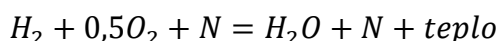
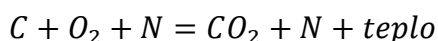
Tabulka 5: Vlastnosti a složení vybraných biopaliv a fosilních paliv [6]

² Miscanthus neboli ozdobnice čínská je vytrvalá tráva původem z východní Asie

5. Spalování

Spalování je definováno jako fyzikálně-chemický děj mezi palivem a oksyličovadlem³, s cílem využití uvolněné energie. Procesem hoření se definuje prudké oksyličování, které po zavedení probíhá samovolně v přítomnosti oksyličovadla. Základním předpokladem průběhu spalování je přítomnost vhodného množství paliva a oksyličovadla, vytvoření jejich směsi a dosažení zápalné teploty⁴. [15]

Vztahy pro oxidační reakce při spalování v ohništi jsou dány rovnicemi [6]:



Dusík, který se neúčastní reakcí, přechází do odpadních kouřových plynů nebo se slučuje s kyslíkem na škodlivé složky NO a NO₂.

Spalovací proces má čtyři fáze [16]:

1. Fáze: sušení – v palivu se postupně snižuje obsah vody a začne se zahřívat. Fáze sušení probíhá při nízkých teplotách zhruba do 150 °C.
2. Fáze: pyrolýza – po sušení se začne uvolňovat prchavá hořlavina a dochází k rozkladu jejich složek.
3. Fáze: spalování plynných složek – po dosažení zápalné teploty dojde k zapálení odplyněné prchavé hořlaviny nad povrchem částic paliva. K uvolňování a spalování prchavé hořlaviny dochází v rozsahu teploty 250-500 °C a současně se uvolňuje i vodní pára.
4. Fáze: spalování pevných látek – představuje až 90 % celkové doby spalování paliva a uvolňuje se zbylá část tepla. Spalování v této fázi probíhá při teplotě nad 500 °C, a jelikož je většina hořlaviny biomasy především prchavá, tak již při teplotě okolo 500 °C je převážná část hmotnosti paliva vyhořelá.

³ Oksyličovadlo je jakákoli látka, která obsahuje kyslík (nejběžnější je vzduch).

⁴ Zápalná teplota je minimální teplota ohřívání paliva, při které reakcemi uvolněné teplo je větší než teplo odvedené do okolí a dojde k samovolnému vznícení.

6. Legislativa

Legislativou obecných a specifických emisních limitů a ochranou ovzduší se zabývá zejména zákon č. 201/2012 Sb. a vyhláška č. 415/2012 Sb. Ochranou ovzduší se rozumí předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví způsobená znečištěním ovzduší, snížení zátěže životního prostředí látkami vypouštěnými do ovzduší a poškozujícími ekosystémy a vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší.

Dle zákona č. 201/2012 Sb. a vyhlášky č. 415/2012 Sb. můžeme rozdělit emisní limity (dále už jen EL) dle spalovacích stacionárních zdrojů do dvou kategorií:

- 1) EL pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším
 - EL bez omezení platnosti pro zdroje uvedené do provozu po 7. 1. 2014
 - EL bez omezení platnosti pro zdroje uvedené do provozu před 7. 1. 2014
- 2) EL pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW
 - EL platné do 31.12. 2017
 - EL platné od 1. 1. 2018

6.1 Emisní limity pro spalovací zdroje o příkonu 50 MW a vyšším

Specifické emisní limity jsou vztaheny k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 6 % v případě pevných paliv. [17]

Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje uvedené do provozu po 7. lednu 2014

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]											
	50-100 MW				> 100-300 MW				> 300 MW			
	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo obecně	400	300 400 ¹⁾	20	250	200	200	20	250	150 200 ²⁾	150 200 ¹⁾	10	250
Biomasa podle § 2 písm. a)	200	250	20	250	200	200	20	250	150	150	20	250
Rašelina	300	250	20	250	300 250 ²⁾	200	20	250	150 200 ²⁾	150	20	250
Kapalné palivo obecně	350	300 50 ⁵⁾	20	175 100 ⁵⁾	200	150 50 ⁵⁾	20	175 100 ⁵⁾	150	100 50 ⁵⁾	10	175 100 ⁵⁾
Zkapalněný plyn	5	300	5	175	5	150	5	175	5	150	5	175
Plynné palivo obecně	35	100 50 ³⁾ 75 ⁴⁾	5	100	35	100 50 ³⁾ 75 ⁴⁾	5	100	35	100 50 ³⁾ 75 ⁴⁾	5	100
Zemní plyn	35	100 50 ³⁾ 75 ⁴⁾	5	100	35	100 50 ³⁾ 75 ⁴⁾	5	100	35	100 50 ³⁾ 75 ⁴⁾	5	100
Koksárenský plyn	400	100	30	100	400	100	30	100	400	100	30	100
Vysokopecní plyn	200	100	10	100	200	100	10	100	200	100	10	100
Plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	35	100	5	100	35	100	5	100	35	100	5	100

Tabulka 6: Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje, které byly uvedeny do provozu po 7. 1. 2014 [17]

Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje uvedené do provozu do 7. ledna 2014

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]											
	50-100 MW				> 100-300 MW				> 300 MW			
	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo obecně	400 ¹⁾	300 ³⁾ , ⁴⁾	30 ⁷⁾	250	250 ¹⁾	200 ³⁾ , ⁴⁾	25 ⁷⁾	250	200 ¹⁾	200 ³⁾ , ⁴⁾	20 ⁷⁾	250
Biomasa podle § 2 písm. a)	200 ¹⁾	300 ³⁾ , ⁴⁾	30	250	200 ¹⁾	250 ³⁾	20	250	200 ¹⁾	200 ³⁾	20	250
Rašelina	300 ¹⁾	300 ³⁾ , ⁴⁾	30	250	300 ¹⁾	250 ³⁾	20	250	200 ¹⁾	200 ³⁾	20	250
Kapalné palivo obecně	350 ¹⁾	450 ³⁾ , ⁴⁾ , ⁵⁾	30 ⁷⁾	175 ⁸⁾	250 ¹⁾	200 ³⁾ , ⁴⁾ , ⁵⁾	25 ⁷⁾	175 ⁸⁾	200 ¹⁾	150 ³⁾ , ⁴⁾ , ⁵⁾	20 ⁷⁾	175 ⁸⁾
Zkapalněný plyn	5	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100	5	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100	5	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100
Plynné palivo obecně	35	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100	35	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100	35	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100
Zemní plyn	35	100 ⁵⁾	5	100	35	100 ⁵⁾	5	100	35	100 ⁵⁾	5	100
Koksárenský plyn	400	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	30	100	400	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	30	100	400	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	30	100
Vysokopecní plyn	200	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	10	100	200	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	10	100	200	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	10	100
Plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	35 ²⁾	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100	35 ²⁾	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100	35 ²⁾	200 ⁵⁾ , ⁶⁾	5	100

Tabulka 7: Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje, které byly uvedeny do provozu do 7. 1. 2014 [17]

Z tabulky 6 a tabulky 7 je patrné, že od roku 2014 došlo ke zpřísnění emisních limitů, a to především NO_x, TZL a SO₂. A pokud se zaměříme právě na biomasu, tak nejvíce je zpřísnění patrné u spalovacích zdrojů větších než 300 MW. Provozovatelé těchto energetických zdrojů jsou pak nuceni provést zásadní technická opatření pro splnění EL, což je finančně náročné, a mnozí jsou nuceni provoz ukončit.

6.2 Emisní limity pro spalovací zdroje o příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW

Specifické emisní limity platné od prosince 2018 jsou vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11 % v případě biomasy.

Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje uvedené do provozu od 20. prosince 2018

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]											
	> 0,3 až < 1 MW				1-5 MW				> 5-50 MW			
	SO ₂	NO _x	TZL	co	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo s výjimkou biomasy	-	600	100	400	400	500	50	500	400	300	20 ⁵⁾	300
Pevné palivo - biomasa	-	600	100	400	133 ²⁾	333	33	500	133 ²⁾	200	13 ⁶⁾	300 ¹⁾
Kapalné palivo s výjimkou plynového oleje	-	200	-	80	350	200	50	80	350	200	20	80
Plynový olej	-	200	-	80	-	200	-	80	-	200	-	80
Plynné palivo s výjimkou zemního plynu	-	100 ³⁾	-	50	35 ⁴⁾	100 ³⁾	-	50	35 ⁴⁾	100 ³⁾	-	50
Zemní plyn	-	100 ³⁾	-	50	-	100	-	50	-	100	-	50

Tabulka 8: Specifické EL pro stacionární zdroje uvedené do provozu před 20. 12. 2018 [17]

Specifické EL pro spalovací stacionární zdroje uvedené do provozu před 20. prosince 2018

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.rrt ³]											
	> 0,3 až < 1 MW				1-5 MW				> 5-50 MW			
	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo	-	600	100	400	-	500	50	500	1500 ¹⁾	500	30	300 500 ³⁾
Kapalné palivo	-	200	-	80	-	200 450 ⁴⁾	50	80	1500 ⁴⁾	200 450 ⁴⁾	30	80
Plynné palivo a zkapalněný plyn	-	100 ²⁾	-	50	-	100 ²⁾	-	50	-	100 ²⁾	-	50

Tabulka 9: Specifické EL pro stacionární zdroje uvedené do provozu před 20. 12. 2018 [17]

3) Platí v případě spalování biomasy pro spalování ve stacionárních zdrojích s výjimkou spalování výlisků z takové biomasy

Z tabulky 8 a z tabulky 9 je patrný zásadní rozdíl z pohledu rozdělení druhů paliv se specifickými požadavky na EL. Po roce 2018 dojde k zpřísnění emisních limitů pro biomasu. Při porovnání tabulky 6 a tabulky 8 můžeme vidět, že pro spalovací zdroje pod 50 MW nejsou stanoveny žádné EL pro SO₂ a musíme se tedy řídit obecnými EL, které jsou uvedeny v kapitole 6.4.

6.3 Minimální emisní požadavky pro spalovací zdroje o příkonu 300 kW a nižším

Dodávka paliva	Palivo	Jmenovitý tepelný příkon (kW)	Mezní hodnoty emisí ¹⁾		
			CO	TOC ²⁾³⁾	TZL
			mg.m ⁻³		
Ruční	Biologické	≤65	5000	150	150
		>65 až 187	2500	100	150
		>187 až 300	1200	100	150
	Fosilní	≤65	5000	150	125
		>65 až 187	2500	100	125
		>187 až 300	1200	100	125
Samočinná	Biologické	≤65	3000	100	150
		>65 až 187	2500	80	150
		>187 až 300	1200	80	150
	Fosilní	≤65	3000	100	125
		>65 až 187	2500	80	125
		>187 až 300	1200	80	125

Tabulka 10: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na pevná paliva, uvedený do provozu do 31. 12. 2017 [32]

- 1) Vztahuje se k suchým spalínám a k referenčnímu obsahu kyslíku 10 %
- 2) TOC = celkový organický uhlík, kterým se rozumí úhrnná koncentrace všech organických látek s výjimkou methanu vyjádřená jako celkový uhlík.

Dodávka paliva	Palivo	Jmenovitý tepelný příkon (kW)	Mezní hodnoty emisí ¹⁾		
			CO	TOC ²⁾³⁾	TZL
			mg.m ⁻³		
Ruční	Biologické/ fosilní	≤ 300	1200	50	75
Samočinná	Biologické/ fosilní	≤ 300	1000	30	60

Tabulka 11: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na pevná paliva, uvedený do provozu od 1. 1. 2018 [32]

- 1) Vztahuje se k suchým spalínám a k referenčnímu obsahu kyslíku 10 %

Při porovnání tabulky 10 a tabulky 11 vidíme, že od roku 2018 dochází k zjednodušení a přehlednosti požadovaných EL. V porovnání s EL pro spalovací zdroje nad 300 kW je vidět, že jsou kladeny mnohem menší nároky na EL, a především zákon upravuje pouze EL CO, TOC a TZL.

6.4 Obecné emisní limity

Obecné EL jsou stanoveny vyhláškou č. 415/2012 Sb. a můžeme je vidět v tabulce 12. Vyhláška stanovuje, že pokud je pro stacionární zdroj stanoven jeden nebo více specifických EL, nevztahují se na něj EL obecné. Ve vyhlášce je dále stanoveno, že specifické EL stanovuje krajský úřad v rámci povolení provozu, a ty nesmí být stejné nebo vyšší než specifický emisní limit stanovený prováděcím právním předpisem pro daný stacionární zdroj. Obecné EL mají tedy podpůrnou roli a provozovatel je musí dodržovat, pokud krajský úřad nestanovil specifické EL v povolení o provozu.

Název znečišťující látky	Hmotnostní tok [g/h]	Hmotnostní koncentrace [mg/m ³]
tuhé znečišťující látky	≤2500	200
	>2500	150
oxidy síry vyjádřené jako oxid siřičitý	>20000	2500
oxidy dusíku vyjádřené jako oxid dusičitý	>10000	500
oxid uhelnatý	>5000	500
organické látky vyjádřené jako celkový organický uhlík (TOC)	>3000	150
amoniak a soli amonné vyjádřené jako amoniak	>500	50
Sulfan	>100	10
Sírouhlík	>100	20
chlor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HCl	>500	50
fluor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HF	>100	10

Tabulka 12: Obecné emisní limity [17]

7. Plynné znečišťující látky vznikající při spalování biomasy

Emisemi nazýváme látky, které v koncentrované podobě vypouštíme do ovzduší, např. z komína, výfuku. Jsou to látky znečišťující a podle zákona musíme dodržovat jejich maximální koncentraci, kterou do ovzduší vypouštíme. Maximální koncentrace vyplývá ze zákona a nazýváme ji emisními limity. [18]

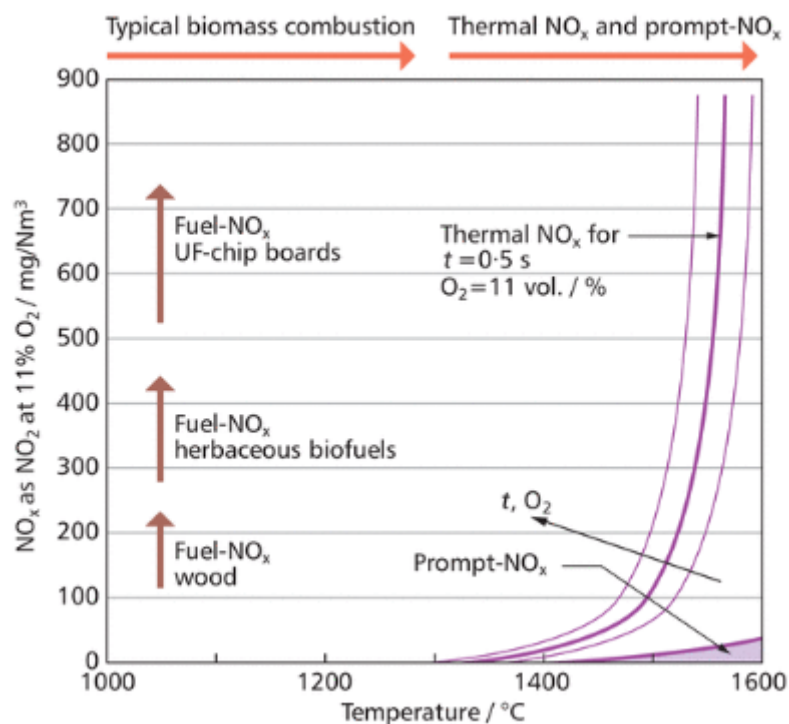
Při spalování biomasy vznikají obdobné látky jako při spalování fosilních paliv. Při spalování vzniká především oxid uhličitý (CO₂) a voda (H₂O) ve formě vodní páry. Avšak rozdíl od fosilních paliv je takový, že CO₂ u spalování biomasy nevzniká v množství větším, než bylo rostlinami přijato z ovzduší, a ani ne větším, než by se zpět do atmosféry dostalo přirozeným koloběhem. [18]

Při nedokonalém spalování biomasy vzniká především škodlivá látka CO. Pokud bychom byli schopni dosáhnout ideálních podmínek pro dokonalého spalování je CO oxidován na CO₂ a jeho emise jsou prakticky nulové. Dále vznikají škodlivé látky NO_x, SO₂, TZL a dioxiny. Velkou výhodou biomasy je velice nízký obsah síry. [6]

Biomasa však není natolik kvalitní druh paliva, aby neobsahovala prvky, které jsou nebo mohou být zdrojem sledovaných emisí v ovzduší, a to i eventuálně silně toxických. Jedná se především o síru a chlor. Musíme brát v potaz přírodní pozadí, kde biomasa vyrostla, jelikož se prvkové složení a množství prvků v biomase může lišit v závislosti na dané lokalitě. Prvkové složení dále mohou ovlivnit hnojiva, postřikové prostředky, aplikace čistírenských kalů a podobně. [19]

7.1 Oxidy dusíku NO_x

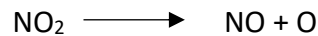
Nejpodstatnější znečištění ze spalování biomasy představují emise NO_x (souhrn NO a NO₂). Mezi produkované oxidy dusíku při spalování patří v největší míře oxid dusnatý (NO) – až 95 %, oxid dusičitý (NO₂) a další oxidy, jejichž produkce však není součástí legislativy EL: oxid dusný (N₂O), oxid dusitý (N₂O₃), oxid dusičitý (N₂O₄) a oxid dusičný (N₂O₅). V případě vysokých teplot, které ale při spalování biomasy nejsou obvyklé, vznikají především termické NO_x. Při teplotách běžných pro spalování biomasy (700–900 °C) vznikají především palivové NO_x z dusíku obsaženého v palivu. [16] [20]



Obrázek 9: Vliv teploty na tvorbu emisí NO₂ při spalování biomasy [9]

NO_x vznikají při teplotě přes 600 °C a při vyšších teplotách nad 1300 °C se tvoří NO_x přímo ze vduchu. Nejdříve vzniká oxid dusnatý, který následně oxiduje vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý. Jako účinné oxidační činidlo vzniká při této reakci ozón, naopak

krátkovlnné ultrafialové záření štěpí molekuly NO_2 na oxid dusnatý a kyslík podle uvedeného vzorce v [18]:

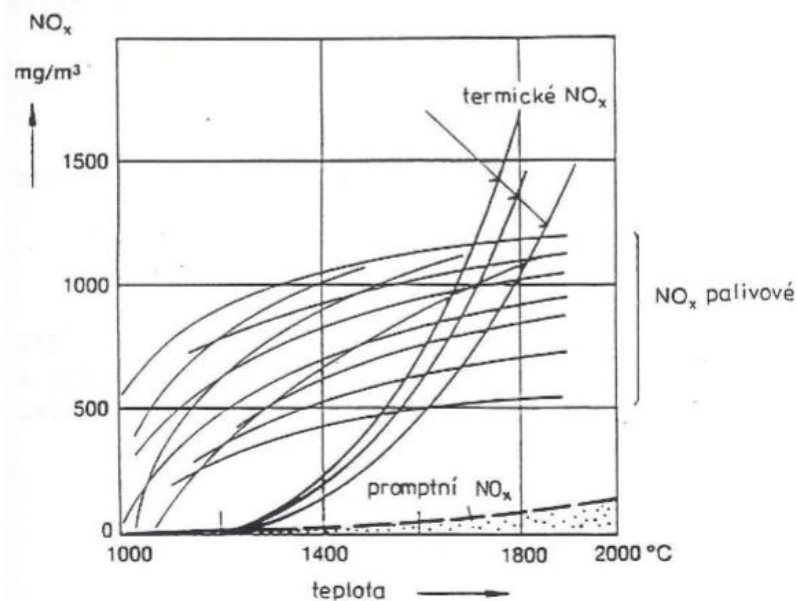


Obecně lze říci, že oxidy dusíku vznikají z dusíku obsaženého v palivu při spalování a za působení vysokých teplot a tlaků přímo ze součástí vzduchu.

7.1.1 Mechanismy vzniku oxidů dusíku

Existují tři základní mechanismy vzniku NO_x :

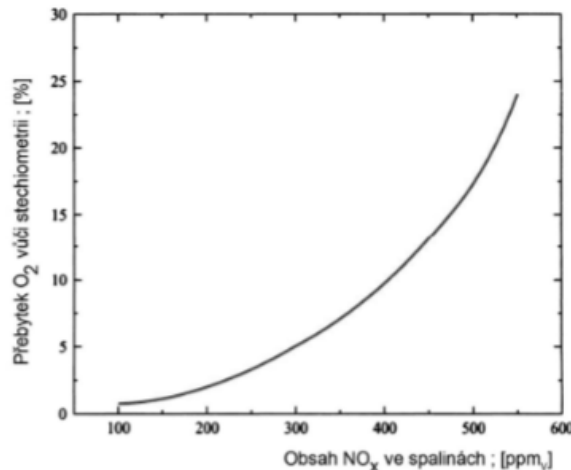
- Termický
- Promptní (rychlý)
- Palivový



Obrázek 10: Druhy NO_x v závislosti na produkci a teplotě spalování [16]

Termické oxidy dusíku

Termické oxidy dusíku vznikají za vysokých teplot mezi molekulárním dusíkem obsaženým ve spalovacím vzduchu a kyslíkem. Cílem je minimalizovat přebytek vzduchu při spalování, který má vliv na tvorbu NO_x , což můžeme vidět na obrázku 11. U spalování biomasy, které je typické nižšími teplotami – obvykle do $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, je tvorba NO_x termickým mechanismem minimální. [16]



Obrázek 11: Závislost tvorby NO na přebytku kyslíku [16]

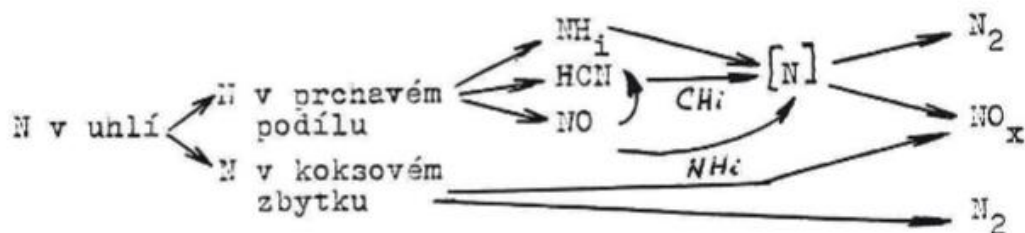
Promptní oxidy dusíku

Promptní oxidy dusíku se formují relativně rychlými reakcemi mezi molekulárním dusíkem, kyslíkem a uhlovodíkovými radikály. Reakcí dusíku s uhlovodíkovými radikály vznikne NO_x v oblasti plamene bohaté na palivo. Obecně se jedná o velice komplikovaný proces obsahující stovky velmi rychlých reakcí. Tvorba oxidů dusíku promptním mechanismem je významná až nad teplotou zhruba 1400 °C. [16]

Palivové oxidy dusíku

Biomasa obsahuje přibližně 0,5 – 2 % dusíku v hořlavině. Při spalování biomasy a dalších paliv, které jsou bohaté na obsah dusíku, má velký význam vznik palivových oxidů dusíku. K tomu dochází především při nižších teplotách. NO_x vznikají oxidací dusíku obsaženého v palivu, přičemž NO_x nevznikají přímo, ale postupnými reakcemi. Průběh reakcí je naznačen na obrázku 12.

Jedná se o mnoho reakcí, při kterých jsou formovány i různé meziprodukty. Rychlost přeměny dusíkatých látek obsažených v prchavém podílu paliva na NO_x slabě roste s teplotou a silněji závisí na koncentraci kyslíku. [16]

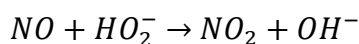


Obrázek 12: Mechanismus vzniku palivových NO_x [16]

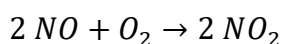
Biomasa je typická velmi odlišným obsahem palivového dusíku mezi jednotlivými druhy, např. rostlinná biomasa může obsahovat řádově více palivového dusíku než biomasa dřevní. Tato vlastnost má poté významný vliv na výsledné emise NO_x při spalování. [16]

7.1.2 Tvorba NO_2

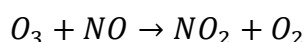
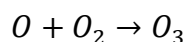
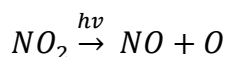
V porovnání s NO je poměr vypuštěných spalin NO_2 nízký a obvykle činí u standardních kotlů maximálně 10 % všech vzniklých NO_x . Oxid dusičitý vzniká při nižších teplotách než NO a primárně je jeho vznik zapříčiněn prudkým ochlazením spalin. Sekundárně NO_2 vzniká v kouřovodu a v komínu. NO_2 vzniká podle následujícího mechanismu [21]:



Dále se pak NO oxiduje v komíně, pokud teplota spalin klesne pod 65°C , a je-li k dispozici dostatečný přebytek O_2 a doba prodlení, podle [21]:



Po ochlazení v ovzduší se NO_2 tvoří za součinnosti slunečního světla mechanismem [21]:



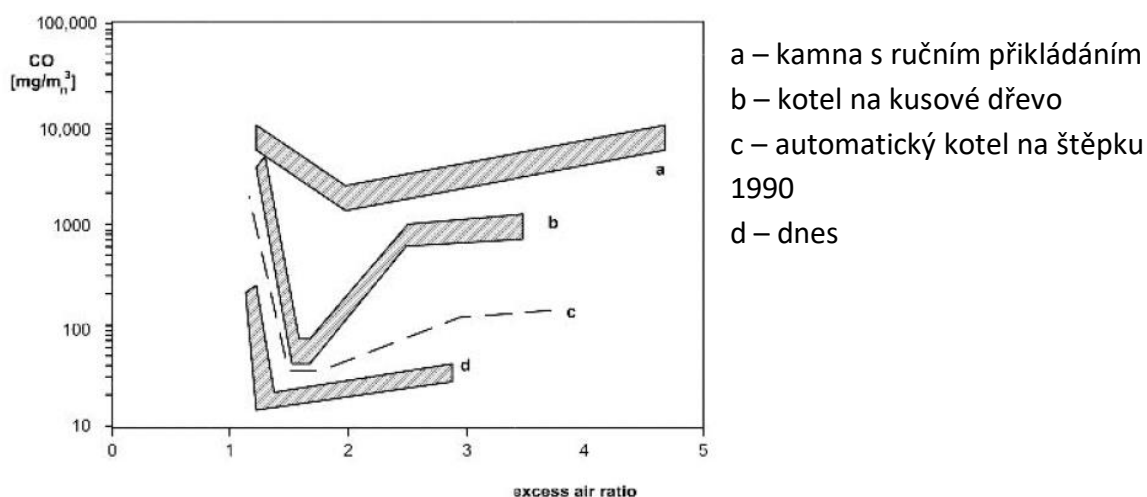
Reakce je podporována O_2 , intenzitou slunečního světla, dobou styku obou reagujících fází a rovněž i některými nečistotami v ovzduší. [21]

7. 2 Oxid uhelnatý CO

Emise oxidů uhlíku jsou závislé především na dokonalosti technologie spalování biomasy. Abychom zabránili vzniku CO , musíme dbát na to, aby plamen nebyl ochlazen nikde před dohořením, což není vždy možné, jelikož při spalování biomasy dochází k tzv. hoření dlouhým plamenem, který je tvořený oxidujícím CO . Ten při ochlazení vylučuje čistý uhlík (saze), a tím dochází k velkým tepelným ztrátám. To platí i pro nedokonalé hoření spalných plynů, kde nespálený oxid uhlíku CO odnáší do ovzduší značné množství potenciálně využitelné energie. [20]

Ke vzniku CO také přispívá nízká teplota spalování. Na obrázku 13 můžeme vidět úroveň emisí CO jako funkci poměru přebytečného vzduchu pro různé spalování biomasy. Z toho jasně vyplývá, že pro daný systém a při specifickém množství přebytečného vzduchu jsou emise CO nízké. Avšak vyšší množství přebytečného vzduchu bude mít za následek snížení teploty spalování a při nízkém množství vzduchu, tedy i kyslíku, dojde k nedostatečně rychlé konverzi CO na CO₂. [18]

Experimenty ukázaly, že vliv recirkulace spaliny na emise CO je zcela zásadní, a musíme dbát na to, kam jsou recirkulované spaliny přiváděny. Pokud jsou spaliny přivedeny do primárního vzduchu, je výsledkem snížení emisí CO, v případě přivedení do sekundárního vzduchu, CO neprojde pásmem vysokých teplot na roštu a nedojde k jeho vyhoření. [22]



Obrázek 13: Závislost koncentrace CO na přebytku vzduchu v lokálních topeništích [18]

7.3 Sloučeniny síry SO_x

Oxid siřičitý vznikající při spalování paliv obsahujících síru je spolu s tuhými částicemi hlavní látkou, která znečišťuje ovzduší. Při spalování tuhých paliv se spalitelná síra přemění na oxid siřičitý SO₂. Část SO₂ se za přítomnosti katalyticky působících látek přemění na oxid sírový SO₃. Ten potom vytvoří s vodní párou kyselinu sírovou H₂SO₄. Zkondenzovaná kyselina sírová může způsobovat tzv. nízkoteplotní korozi trubek a železných částí kotlů a podporuje tvoření stmelených nánosů na výhřevných plochách kotlů v oblasti nižších teplot kouřových plynů. Biomasa však až na výjimky obsahuje stopové množství síry, a proto lze tyto emise zanedbat. [15]

7.3.1 Oxid siřičitý

Oxid siřičitý je bezbarvý plyn, který se snadno rozpouští ve vodě. Vliv SO_2 ve vnějším prostředí je velmi rozdílný. Jak již víme z kapitoly 7.3, tak část SO_2 se přemění na SO_3 . Hydrolyzovaný SO_3 je vymýván do půdy z atmosféry jako kyselá dešť, nehydrolyzovaný se může dostat do půdy formou tzv. suché (částicové) deponice jako $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Kyselá dešť zvyšují aciditu půdy a povrchové vody, což vede k nižší odolnosti vegetace a mizení některých živočišných druhů. [23]

7.4 Sloučeniny chloru

Emise, které vznikají ze sloučenin chloru při spalování biomasy, je důležité sledovat především z hlediska dopadu na životní prostředí. Při spalování kulturních obilovin hnojených průmyslovými hnojivy a ošetřovanými pesticidy a herbicidy se může vyskytnout až 180 mg/m^3 HCl. HCl může způsobovat vysokoteplotní korozi u kotlů a při spalování chloru vznikají persistentní⁵ organické polutanty (PAH, PCB, PCDD/F). [20]

7.4.1 Dioxiny

Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) se vyskytují v plynné i pevné fázi a jsou skupinou vysoce toxických složek. Strukturně jsou si podobné, liší se zejména v počtu a umístění chloru v molekule, což můžeme vidět v následujícím obrázku 14.



Obrázek 14: Struktura PCDD (vlevo) a PCDF (vpravo) [24]

Bylo zjištěno, že se běžně vyskytují v atmosféře, avšak ve stopovém množství, což nijak výrazně neohrožuje lidské zdraví. Problém nastává pouze při dlouhodobém vystavení organismu dioxinům, jelikož se v těle kumulují, a tělo je nedokáže vyloučit ani odbourat. [24]

⁵ Schopnost látky zůstat v prostředí dlouho dobu beze změny. Persistentní látky jsou odolné vůči chemickému, fotochemickému, termickému i biochemickému rozkladu. To umožňuje jejich koloběh v prostředí a kumulaci v půdách, sedimentech a živých organismech.

Úplný mechanismus vzniku dioxinů není doposud zcela jasný, známy jsou čtyři hlavní způsoby:

1) Tvorba dioxinů vycházející z prekurzorů

Prekurzory jsou látky, ze kterých dioxiny mohou vznikat chemickými přeměnami. Jsou to látky, které tvoří základ rostlin (lignin), sloučeniny, které vznikají při tepelné degradaci biomasy, nebo syntetické sloučeniny, které se vyskytují v organických odpadech považovaných za biomasu (chlorfenoly, chlorbenzeny a jiné). Typické teploty pro tvorbu PCDD/F tímto způsobem jsou 400–750 °C. [24]

2) De novo syntéza

Jedná se o heterogenní katalytickou reakci mezi uhlíkem, kyslíkem a chlorem při teplotách zhruba 250–450 °C za spalovací zónou. Tvorba dioxinů tímto způsobem je závislá na přítomnosti částic popílku, zdroji chloru v částici popílku (nikoliv ve spalinách), přítomnosti katalyzátoru (zejména Cu⁺ a Fe₃⁺), přítomnosti kyslíku (v molekulární formě) a na již zmíněné teplotě.

Uvažuje se i o vlivu chloru na tvorbu dioxinů, ale dosud nebyl prokázána žádná korelace mezi obsahem chloru v palivu a emisí dioxinů. Obecně lze uvažovat, že zvýšený obsah chlorů vede k vyšším emisím PCDD/F. [24]

3) Homogenní reakce v plynné fázi

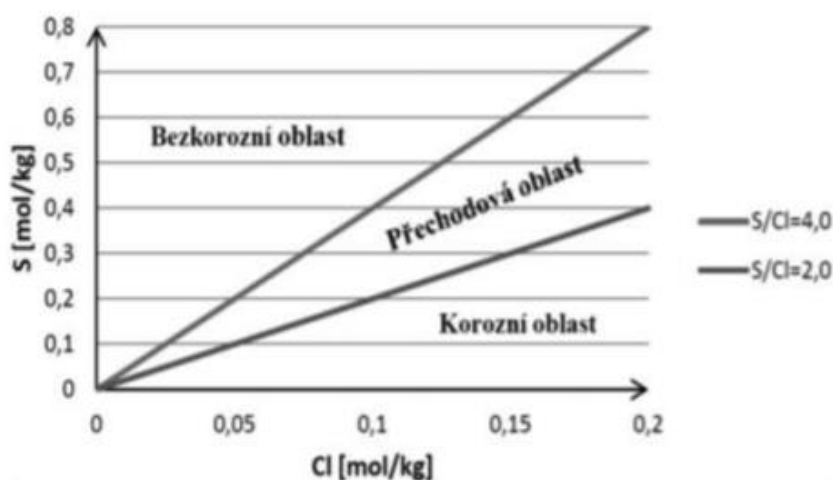
Tímto způsobem vznikají dioxiny nejméně (maximálně do 10 %). Homogenní reakce v plynné fázi probíhají, na rozdíl od katalytických reakcí, při teplotách nad 600 °C. [24]

4) Přítomnost dioxinů již v palivu

Za předpokladu, že vlivem spalovacích podmínek nedojde k jejich degradaci, jsou ve své původní podobě emitovány do ovzduší. [24]

7.4.2 Chlorová koroze

Během spalování dochází k uvolňování organického chloru do plynné fáze při teplotách nad 258 °C. Větší korozní riziko představují těkavé chloridy alkalických kovů, které kondenzují na chladnějších stěnách teplosměnných ploch a vytvářejí sloučeniny, které jsou k materiálu trubek vysoce agresivní. Velký efekt na podíl jednotlivých typů sloučenin chloru ve spalinách má síra, resp. SO₂, která reaguje s chloridy. Intenzivnější chlorová koroze tedy hrozí při spalování paliv s malým obsahem síry, což je biomasa, a při aditivním odsiřování přímo ve spalovací komoře – fluidní kotle. [25]



Obrázek 15: Diagram chlorové koroze [25]

8. Porovnání emisních faktorů při spalování biomasy a uhlí

Porovnání emisních faktorů jednotlivých škodlivin při spalování uhlí a biomasy v kotlích lze nalézt rozbořením dat získaných z různých experimentů či komerčních měření emisí. Publikované hodnoty emisních faktorů se ale významně liší z důvodu různých příčin – různorodá spalovací zařízení a paliva, nehomogenita spalovacího procesu a také nejednotná metodika prováděných experimentů. [26] Práce je zaměřena přímo na emise znečišťujících látek z lokálních topenišť malých výkonů, protože představují jeden z hlavních problémů celkového znečištění ovzduší, což dokazují například sezónní výkyvy koncentrací PAU získaných při dlouhodobých monitorovacích programech. [26]

8.1 Emisní faktor

Emisní faktor je empiricky stanovená veličina, která vyjadřuje střední množství sledované škodliviny vztažené na spálené jednotkové množství daného paliva nebo na energii v palivu obsaženou. Hodnota emisního faktoru závisí převážně na těchto základních vlivech:

- Konstrukce spalovacího zařízení – konstrukce a velikost spalovací komory, typ spalování, prohořívání, odhořívání, čas setrvání hořlaviny v oblasti vysokých teplot
- Způsob přikládání paliva – kontinuálně (automaticky), dávkově (ručně)
- Provozní podmínky spalovacího zařízení – teplota ve spalovací komoře, regulace přívodu spalovacích vzduchů
- Vlastnosti paliva – druh, místo původu, vlhkost, obsah a vlastnosti popelovin, kontaminace

8.2 Spalovací zařízení

Prohořívací kotle

Spalovací stacionární zdroje (dále jen SSZ) s ruční dodávkou paliva, přirozeným přívodem spalovacího vzduchu, u nichž při spalování spaliny prochází přes vrstvu paliva. Jedná se o roštové ohniště, kde se dávka paliva přikládá do spalovací komory na již hořící vrstvu paliva, která leží na roštu. Spaliny prochází přes celou vrstvu nově přiloženého paliva a nově přiložené palivo prochází fází ohřevu, sušení, zplynění a hoření odplyněného zbytku paliva nebo uhlíku. Jedná se o nejstarší typ kotlů a je využíván pro spalování paliv s malým obsahem prchavé hořlaviny např. koksu. V ČR se jedná o jedno z nejpoužívanějších zařízení. [27]

Odhořívací kotle

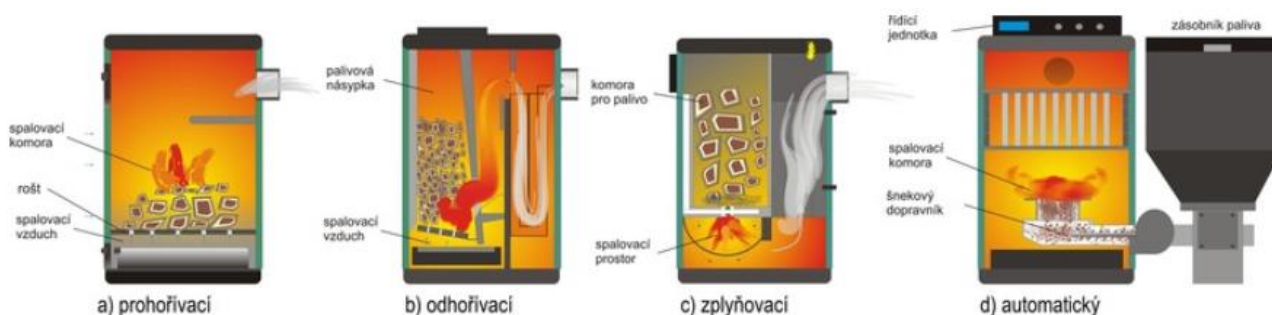
SSZ s ruční dodávkou paliva, přirozeným přívodem spalovacího vzduchu, u nichž při spalování spaliny neprochází přes vrstvu paliva. Palivo, jako dřevo nebo uhlí, se přikládá do násypné šachty, která je umístěna nad ohništěm. Ve spalovací komoře hoří palivo na roštech, ale spaliny neprochází celou vrstvou přiloženého paliva, takže kotel je vhodný i pro paliva s větším obsahem prchavé hořlaviny (hnědé uhlí, dřevo). [27]

Zplyňovací kotle

Odhořivací SSZ s ruční dodávkou paliva, nuceným přívodem spalovacího vzduchu ventilátorem a speciální žáruvzdornou spalovací komorou. Kvalitně spalovat plynné palivo je výrazně jednodušší než spalovat palivo tuhé, proto se ve zplyňovacích kotlích zplyňuje tuhé palivo na plynné. [27]

Automatické kotle

Moderní SSZ můžeme rozdělit na několik variant: SSZ na uhlí nebo pelety s dopravou šnekovým dopravníkem, SSZ na uhlí s bubnovým otočným roštem, SSZ s automatickou dodávkou paliva přestavěné z původních odhořivacích a prohořivacích kotlů dodatečnou instalací hořáku, SSZ určené primárně ke spalování jiné než peletizované biomasy. Palivo, jako pelety, štěpka či uhlí, je doplněno do zásobníku, jehož objem je výrazně větší než u ostatních uvedených kotlů, a poté je dopravováno do hořáku, který je umístěn ve spalovací komoře. V hořáku hoří jen malé množství paliva, které je potřebné pro dosažení požadovaného výkonu. [27]



Obrázek 16: Schéma prohořivacího, odhořivacího, zplyňovacího a automatického kotle [27]

8.3 Hodnoty emisních faktorů

Výsledky měření v [28] se týkající produkce škodlivin při spalování různých paliv. Jde především o měření u zdrojů malých až středních výkonů. Z výsledků lze vyčíst, že ne vždy znamená spalování biomasy přímé snížení množství produkovaných znečišťujících látek. Důležitým faktorem tvorby znečišťujících látek je především konstrukce spalovacího zařízení, a tedy i způsobem přivádění paliva ke spalování. [28]

Emisní faktory CO

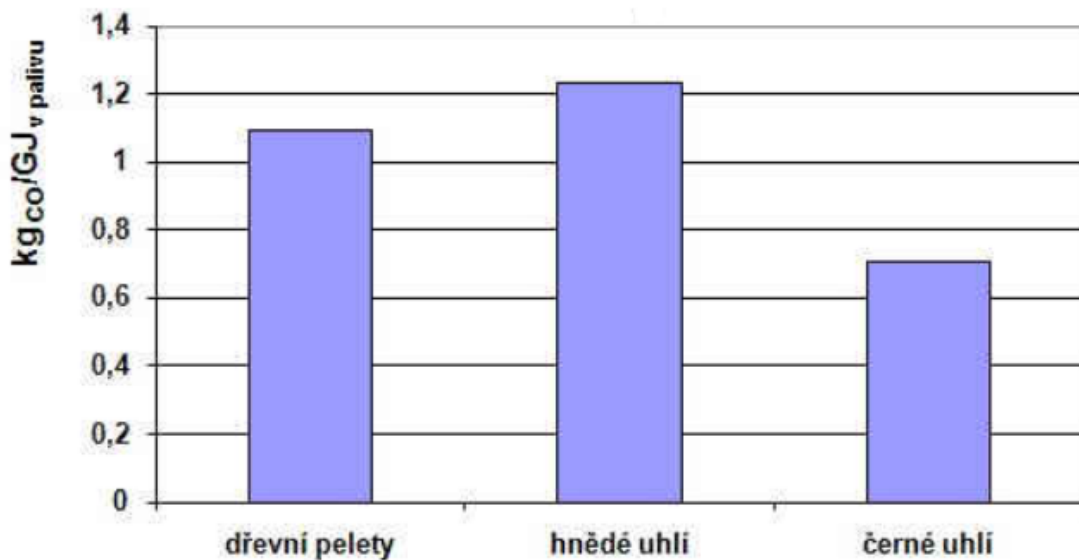
Koncentrace CO ve spalinách za kotlem nejlépe ukazuje na kvalitu spalovacího procesu. Hlavním ukazatelem je nedohořelý CO, který představuje buď špatně nastavené parametry spalování, nebo nevhodnou konstrukci spalovacího zařízení pro

dané palivo. Podle dat z experimentu z pohledu oxidu uhelnatého vychází nejlépe černé uhlí, což můžeme vidět na obrázku 17. [28]

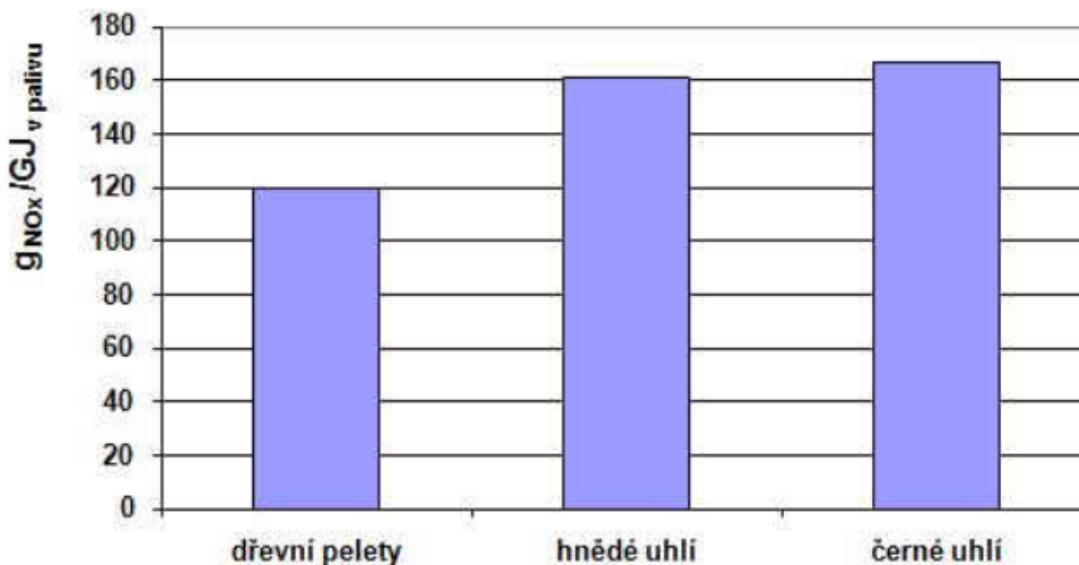
Emisní faktory NO_x

Jak již bylo zmíněno v kapitole 7.1 emise NO_x jsou nejvíce ovlivněny obsahem dusíku v palivu a teplotou ve spalovací komoře. V ohništích malých výkonů teplota pro tvorbu termických NO_x nedosahuje kritických hodnot, a proto termické NO_x tvoří hlavní díl výsledných emisí NO_x.

Nejnižších hodnot emisních faktorů bylo dosaženo při spalování dřevních pelet, což je způsobeno menším obsahem dusíku v palivu při porovnání s uhlím. Porovnání výsledků můžeme vidět na obrázku 18. [28]



Obrázek 18: Emisní faktory CO přepočtené na výhřevnost paliva. [28]



Obrázek 17: Emisní faktory NO_x přepočtené na výhřevnost paliva. [28]

9. Závěr

Cílem práce bylo popsat problematiku plyných znečišťujících látek při spalování biomasy, jakožto možnost pro lepší integraci obnovitelných zdrojů a zmírnění závislosti na fosilních zdrojích energie.

V rešeršní práci jsem se zabývala rozdělením a popisem palivových vlastností biomasy jako je výhřevnost, vlhkost, obsah popelovin, chemické složení hořlaviny, prchavá hořlavina a poté jsem tyto vlastnosti porovнала s palivy fosilními.

V další části jsem nastínila mechanismus spalovacího procesu a jeho fáze – sušení, pyrolýza, spalování plyných složek a spalování pevných látek. Pro biomasu je spalovací proces velice specifický z důvodu velkého obsahu prchavé hořlaviny. Dále jsem rozebrala obecné a specifické emisní limity, které jsou uzákoněny Českou republikou pro stacionární spalovací zdroje různých příkonů. Následovala kapitola o nejdůležitějších plyných znečišťujících látkách vznikajících při spalování biomasy. Ukázalo se, že biomasa není natolik kvalitní druh paliva, aby neobsahovala prvky, které jsou nebo mohou být zdrojem sledovaných emisí v ovzduší, především síru a chlor. Vše ovšem záleží na kvalitě spalovacího procesu, konstrukce spalovacího zařízení, vlastnostech paliva a dalších mnoha aspektech. Výhoda biomasy však tkví především v nízkém obsahu síry a prakticky nulových emisích CO₂. V závěru práce jsem poté porovнала emisní faktory biomasy, černého a hnědého uhlí z experimentu [28].

Bibliografie

- [1] ŠKVAŘIL, Jan. Spalování plynu ze zplyňování biomasy. In: *Energie z biomasy X (rok 2009)* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009, s. 6 [cit. 2018-06-03]. ISBN 978-80-214-4027-2. Dostupné z: <http://www.eu.fme.vutbr.cz/odbor-energetickeho-inzenyrstvi/energie-z-biomasy-x-rok-2009>
- [2] BUFKA, Aleš. Obnovitelné zdroje energie v roce 2016: Výsledky statistického zjišťování. *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR, 2017 [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/obnovitelne-zdroje-energie/obnovitelne-zdroje-energie-v-roce-2016--233480/>
- [3] ČESKÁ REPUBLIKA. Nařízení vlády č. 352/2002 Sb.: Nařízení vlády, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. AION CS, 2010-2018, ročník 2002, číslo 127. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2002-352#p2-1-f>
- [4] ZÁRYBNICKÁ, Michaela. *Biomasa - obnovitelný zdroj energie* [online]. b.r., , 18 [cit. 2018-03-17]. Dostupné z: https://www.kke.zcu.cz/export/sites/kke/old_web/_files/projekty/enazp/13/IUT/063_Biomasa_-_Obnovitelny_zdroj_energie_-_Zarybnicka_-_P1.pdf
- [5] BERANOVSKÝ, Jiří. Energie biomasy. *EkoWATT* [online]. b.r., , 4 [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <http://ekowatt.cz/cz/informace/obnovitelne-zdroje-energie/energie-biomasy>
- [6] KÁRA, Jaroslav, Zdeněk PASTOREK a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-86534-06-5.
- [7] MOTLÍK, Jan a Jaroslav VÁŇA. Biomasa pro energii (1). In: *Biom.cz* [online]. 2002 [cit. 2018-04-29]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-1-zdroje>
- [8] MASTNÝ, Petr, Jiří DRÁPELA a Stanislav MIŠÁK. *Obnovitelné zdroje elektrické energie* [online]. První. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011 [cit. 2018-06-03]. ISBN 978-80-01-04937-2. Dostupné z: <https://www.mpo-efekt.cz/upload/7799f3fd595eeee1fa66875530f33e8a/cvut-2-oze.pdf>

- [9] CIBSE, . *Biomass Heating*. Cibse AM15, 2014. ISBN 978-1-906846-51-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBHCIBS02/biomass-heating-cibse/biomass-heating-cibse>
- [10] Pelety z biomasy: dřevěné, rostlinné, kůrové pelety. In: STUPAVSKÝ, Vladimír. *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2018-04-29]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: https://biom.cz/cz/odborne-clanky/pelety-z-biomasy-drevene-rostlinne-kurove-pelety?all_ids=1
- [11] STUPAVSKÝ, Vladimír a Tomáš HOLÝ. Brikety z biomasy: dřevěné, rostlinné, směsné brikery. In: *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2018-04-29]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/brikety-z-biomasy-drevene-rostlinne-smesne-brikety>
- [12] KOČICA, Josef, Jiří DOBRÝ a Jan GRUS. Vlastnosti biomasy jako paliva. *Lesnická práce* [online]. 2004(03), 2004 [cit. 2018-03-17]. Dostupné z: <http://www.lesprace.cz/casopis-lesnicka-prace-archiv/rocnik-83-2004/lesnicka-prace-c-3-04/vlastnosti-biomasy-jako-paliva>
- [13] HRDLIČKA, Jan. *Biomasa a uhlí v kotlích malých výkonů* [online]. In: . 2014 [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/11527-biomasa-a-uhli-v-kotlich-malych-vykonu>
- [14] OCHECOVÁ, Pavla. Popel z biomasy - významný zdroj živin. In: *Biom.cz* [online]. Biom.cz, 2015 [cit. 2018-05-01]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/popel-z-biomasy-vyznamny-zdroj-zivin>
- [15] MALAŤÁK, Jan a Petr VACULÍK. *Biomasa pro výrobu energie*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2008. ISBN 978-80-213-1810-6.
- [16] ŠINDELÁŘOVÁ, Lenka. *Studie vlivu recirkulace spalin na tepelnou bilanci ohniště a plynné emise při spalování biomasy* [online]. Praha, 2016 [cit. 2018-06-03]. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/68153/F2-DP-2017-Sindelarova-Lenka-DP_Sindelarova.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová. České vysoké učení technické v Praze, fakulta strojní. Vedoucí práce Jan Hrdlička.
- [17] ČESKO. *Vyhláška č. 415/2012 Sb.: Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona ochraně ovzduší*. In: . AION, b.r. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415?citace=1>
- [18] LOO, Sjaak a Jaap KOPPEJAN. *The handbook od Biomass Combustion and Co-firing*. London: Earthscan, 2008. ISBN 978-1-84407-249-1.

- [19] HRDLIČKA, František. *Biomasa - zdroj obnovitelné energie: Profesorské přednášky*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2003. ISBN 80-01-02830-5.
- [20] BALÁŠ, Marek a Hugo ŠEN. Negativní vlivy energetického využití biomasy - emise. In: LISÝ, Martin a Marek BALÁŠ. *Energie z biomasy V: odborný seminář*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006, s. 6. ISBN 80-214-3310-8.
- [21] VŠCHT, . *ÚCHOP, návody a skripta, doporučená literatura ZOP - ovzduší: Chemie ovzduší* [online]. Praha: VŠCHT, 2005 [cit. 2018-05-28]. Dostupné z: <https://uchop.vscht.cz/files/uzel/0011054/87-164.doc>
- [22] HRDLIČKA, Jan. Využití recirkulace spalin při spalování biomasy. In: *Sborník přednášek z konference Energie z biomasy XV* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2014, s. 7 [cit. 2018-05-22]. ISBN 978-80-214-5016-5. Dostupné z: <http://www.eu.fme.vutbr.cz/odbor-energetickeho-inzenyrstvi/energie-z-biomasy-xv-rok-2014>
- [23] BAŠTA, Jiří a František HRDLIČKA. *Člověk a prostředí*. Česká technika. Praha: ČVUT, 2005. ISBN 80-01-03329-5.
- [24] HRDLIČKA, Jan, Bohumil KOUTSKÝ a František HRDLIČKA. Problematika tvorby persistentních organických látek při spalování biomasy. In: *Energie z biomasy I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, s. 8. ISBN 80-214-2543-1.
- [25] DLOUHÝ, Tomáš. *Spalování a kotle*. Praha, 2017. Dostupné také z: <http://energetika.cvut.cz/files/StK%20p5.pdf>
- [26] ŠYC, Michal, Jiří HORÁK, František HOPAN a Kamil KRPEC. Srovnání emisí vybraných znečišťujících látek ze spalování biomasy a uhlí v domácnosti. In: *PALIVA 3* [online]. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, 2011, s. 5 [cit. 2018-05-28]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=47>
- [27] HOPAN, František. Bilancování emisí znečišťujících látek z vytápění českých domácností tuhými palivy. In: *TZBinfo* [online]. 2017 [cit. 2018-05-28]. ISSN 1801-4399. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/15419-bilancovani-emisi-znecistujicich-latek-z-vytapani-ceskych-domacnosti-tuhymi-palivy>
- [28] KOLONIČNÝ, Jan. Emise při spalování biomasy. In: *Biom.cz* [online]. Biom.cz, 2010 [cit. 2018-05-06]. ISSN 1801-2655. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/emise-pri-spalovani-biomasy-2>
- [29] KHANAL, Samir. *Bioenergy and biofuel from biowastes and biomass*. Reston, Va.: American Society of Civil Engineers, 2010. ISBN 978-0-7844-1089-9.

- [30] EasyChem. In: *Cellulose* [online]. b.r., s. 1 [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: <https://easychem.com.au/production-of-materials/biomass-research/cellulose/>
- [31] What is Lignin?. In: *Lignoworks* [online]. b.r., s. 1 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html>
- [32] ČESKO. *Zákon č.201/2012 Sb.: Zákon o ochraně ovzduší*. In: . AION, 2012. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201?citace=1>
- [33] HORÁK, Jiří. O spalování tuhých paliv v lokálních topeništích (1). In: *TZBinfo* [online]. TZBinfo, 2012, s. 1 [cit. 2018-05-27]. ISSN 1801-4399. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/8618-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-1>