

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Vápeník** Jméno: **Adam** Osobní číslo: **457539**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Emise NOx při spalování biomasy

Název bakalářské práce anglicky:

NOx emissions in combustion of biomass

Pokyny pro vypracování:

- referenční zpracování vlastností oxidů dusíku a opatření sloužících k redukcii jejich emisí
- experimentální ověření tvorby NOx při spalování biomasy v ohništi s bublinkující fluidní vrstvou

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**

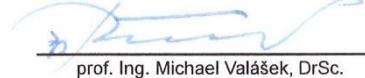
Termín odevzdání bakalářské práce: **04.06.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2019**



Ing. Matěj Vodička
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



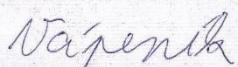
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen 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.

26.-04-2018

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci „Emise NO_x při spalování biomasy“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Matěje Vodičky a s použitím podkladů uvedených v seznamu.

V Praze dne

.....
Adam Vápeník

Anotační list

Jméno autora	Adam Vápeník
Název BP	Emise NO _x při spalování biomasy
Anglický název:	NO _x emissions in combustion of biomass
Akademický rok:	2017/2018
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky / bez oboru
Vedoucí BP:	Ing. Matěj Vodička
Konzultant:	
Bibliografické údaje:	Počet stran: 49 Počet obrázků: 12 Počet tabulek: 13 Počet příloh: 0
Klíčová slova:	biomasa, spalování, palivové vlastnosti, oxidy dusíku, primární opatření
Keyword:	biomass, combustion, fuel properties, nitrogen oxides, primary measures
Anotace:	Tato práce se zabývá palivovými vlastnostmi biomasy a znečišťujícími látkami vznikajícími při jejím spalování. Největší pozornost je věnována oxidům dusíku: jejich vlastnostem, mechanismům vzniku, specifikům při spalování biomasy a opatřením, která se využívají k jejich redukcii. Vliv základních parametrů spalovacího procesu na tvorbu NO _x byl experimentálně ověřen na laboratorním spalovacím zařízení s bublinkující fluidní vrstvou.
Abstract:	This thesis deals with the fuel properties of biomass and with the pollutants formed in its combustion. The major concern is given to nitrogen oxides: their properties, mechanisms of formation, formation specifics in combustion of biomass and to their reduction measures. The impact of the essential parameters of the combustion process on the NO _x formation was verified experimentally using a lab-scale bubbling fluidized bed combustor.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval panu Ing. Matějovi Vodičkovi za vedení této bakalářské práce, vstřícnost a věnovaný čas.

Obsah

Seznam použitých symbolů, indexů a zkratek	8
Úvod.....	10
1 Palivové vlastnosti biomasy	11
1.1 Složení paliv.....	11
1.2 Složení biomasy	12
1.2.1 Celulóza	13
1.2.2 Hemicelulóza	13
1.2.3 Lignin.....	13
1.2.4 Prvkové složení biomasy	14
1.2.5 Hořlavina	17
1.2.6 Popeloviny	17
1.2.7 Vlhkost.....	18
1.3 Srovnání s uhlím	21
2 Emise NO _x při spalování biomasy	23
2.1 Charakteristika NO _x	23
2.1.1 Oxid dusnatý	23
2.1.2 Oxid dusičitý.....	23
2.2 Legislativa	24
2.2.1 Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW	26
2.2.2 Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšší.....	26
2.2.3 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje ke spalování více druhů paliv	27
2.3 Tvorba NO _x	27
2.3.1 Mechanismy vzniku NO _x	27

2.3.2	Tvorba NO ₂	30
2.3.3	Tvorba N ₂ O.....	31
2.4	Specifika vzniku NO _x při spalování biomasy.....	31
2.5	Opatření sloužící k redukci emisí NO _x	33
2.5.1	Stupňový přívod vzduchu	33
2.5.2	Stupňový přívod paliva.....	34
2.5.3	Recirkulace spalin	35
3	Spalovací zařízení pro spalování a spoluspalování biomasy.....	36
3.1	Roštové spalování	36
3.2	Fluidní kotle	37
3.3	Práškové kotle	38
3.4	Spalovací zařízení pro spoluspalování biomasy	39
4	Experimentální část	40
4.1	Cíl experimentu.....	40
4.2	Popis experimentu.....	40
4.3	Naměřené hodnoty	40
4.4	Zhodnocení experimentu.....	42
5	Závěr.....	44
	Bibliografie	45

Symboly

A	Hmotnostní podíl popeloviny v palivu	[kg · kg ⁻¹]
h	Hmotnostní podíl hořlaviny v palivu	[kg · kg ⁻¹]
hν	Foton	
m_d	Hmotnost suchého vzorku paliva	[kg]
m_p	Hmotnost popela	[kg]
Q_i	Výhřevnost	[MJ · kg ⁻¹]
Q_{prim}	Průtok primárního vzduchu	[Nm ³ · h ⁻¹]
Q_s	Spalné teplo	[MJ · kg ⁻¹]
Q_{sek}	Průtok sekundárního vzduchu	[Nm ³ · h ⁻¹]
T	Teplota	[K]
t_t	Teplota tavení	[°C]
W	Hmotnostní podíl vody v palivu	[kg · kg ⁻¹]
v	Konverzní poměr	[1]

Horní index

d	Bezvodý stav
r	Původní stav

Dolní index

ref	Požadovaná hodnota k porovnání
měř	Skutečná naměřená hodnota

Zkratky

TZL	Tuhé znečišťující látky
-----	-------------------------

Chemické prvky a sloučeniny

Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý	C _x H _y	Uhlovodíky
C	Uhlík	Fe ₂ O ₃	Oxid železitý
Ca	Vápník	H	Vodík
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý	HCCO	Ethylnoxidanyl
CaO	Oxid vápenatý	HCl	Kyselina chlorovodíková
Cl	Chlor	HCN	Kyanovodík
CO	Oxid uhelnatý	H ₂ O	Voda
CO ₂	Oxid uhličitý	H ₂ SO ₃	Kyselina siřičitá

H ₂ SO ₄	Kyselina sírová	NO	Oxid dusnatý
K	Draslík	NO ₂	Oxid dusičitý
KCl	Chlorid draselný	NO _X	Oxidy dusíku
K ₂ O	Oxid draselný	N ₂ O	Oxid dusný
Mg	Hořčík	O	Kyslík
MgCO ₃	Uhličitan hořečnatý	OH	Hydroxylový radikál
MgO	Oxid hořečnatý	O ₃	Ozon
N	Dusík	P ₂ O ₅	Oxid fosforečný
Na	Sodík	S	Síra
NaCl	Chlorid sodný	SiO ₂	Oxid křemičitý
Na ₂ O	Oxid sodný	SO _X	Oxidy síry
NH	Amid	SO ₂	Oxid siřičitý
NH ₂	Amin	SO ₃	Oxid sírový
NH ₃	Amoniak		

Úvod

Oxidy dusíku jsou přirozenou součástí ekosystému. Vznikají během mikrobiálních pochodů v půdě a během elektrických výbojů. Množství takto vzniklých oxidů dusíku je však malé v porovnání s množstvím, jaké je produkováno lidskou činností. NO_x negativně ovlivňuje lidské zdraví a životní prostředí. Jsou součástí kyselých dešťů, působí karcinogenně a vytváří přízemní ozon. Nejvýznamnějším zdrojem emisí oxidů dusíku jsou spalovací procesy. V 80. letech byla Česká republika jedním z největších znečišťovatelů ovzduší oxidy síry a dusíku na světě. Zásluhu na tom měly především uhelné elektrárny na severu ČR. V 90. letech se podařilo emise NO_x i SO_x výrazně zredukovat díky novým technologickým opatřením. Od roku 2000 do roku 2011 docházelo k nárůstu a poklesu koncentrace NO_x v ovzduší. Od roku 2011 se v ČR daří emise NO_x pozvolna snižovat. [1] [2]

Oxidy dusíku jsou významnou součástí emisí způsobených spalováním biomasy. Skladba a množství emisí závisí na konkrétním typu paliva, na typu spalovacího zařízení a na opatřeních, která vedou k jejich redukci. [3]

Tato práce se zabývá palivovými vlastnostmi biomasy a jejich srovnáním s palivovými vlastnostmi uhlí, spalovacími zařízeními, ve kterých lze spalovat a spoluspalovat biomasu, a samotnou problematikou emisí oxidů dusíku.

Hlavním cílem bylo zaměřit se na vlastnosti oxidů dusíku, na mechanismy jejich vzniku, na specifika vzniku NO_x při spalování biomasy a na opatření, která vedou k redukci jejich tvorby během procesu spalování. V práci jsou prezentovány výsledky experimentu, který měl za cíl ověřit vliv parametrů spalovacího procesu na tvorbu NO_x.

1 Palivové vlastnosti biomasy

1.1 Složení paliv

Palivo je látka, při jejíž spalování (oxidaci) se uvolňuje teplo. Rozděluje se dle skupenství na pevná (tuhá) paliva, do kterých spadá biomasa (dřevo, štěpka, sláma apod.), a na kapalná a plynná paliva. Dle původu se paliva rozlišují na přírodní a umělá. V práci bude nadále věnována pozornost tuhým palivům, biomasu lze však využít i na výrobu kapalných a plynných paliv. [4] [5]

K posouzení složení paliva slouží:

- **Hrubý rozbor** – spočívá v určení poměrného obsahu hořlaviny [$kg \cdot kg_{paliva}^{-1}$], popela [$kg \cdot kg_{paliva}^{-1}$], vody [$kg \cdot kg_{paliva}^{-1}$], výhřevnosti Q_i [$MJ \cdot kg^{-1}$] a spalného tepla Q_s [$MJ \cdot kg^{-1}$]. [4]

Palivo se dá charakterizovat rovnicí [4]:

$$h + A + W = 1 [kg \cdot kg^{-1}] \quad (1)$$

kde **h** představuje obsah hořlaviny, **A** obsah popelovin a **W** je obsah vody. Hořlavina obsahuje aktivní látky (uhlík, vodík, síra), jejichž spálením (oxidací) získáme teplo, a pasivní látky (dusík, kyslík), které jsou vázané na aktivní látky, ale jejich spálením však teplo nezískáme. Voda a popeloviny tvoří tzv. balast (přítěž), který je nežádoucí. [6]

Důležitým charakterem z hlediska energetického obsahu paliva je výhřevnost a spalné тепло. „Spalné тепло Q_s [$MJ \cdot kg^{-1}$] je množství tepla, které se uvolní dokonalým spálením 1 kg paliva s následným ochlazením produktů spalování na 20 °C, přičemž vodní pára ze spalin zkondenzuje. Výhřevnost Q_i [$MJ \cdot kg^{-1}$] je množství tepla, které se uvolní dokonalým spálením 1 kg paliva s následným ochlazením produktů spalování na 20 °C, přičemž se předpokládá, že vodní pára ve spalinách kondenzovat nebude.“ [7] Spalné тепло se stanovuje experimentálně pomocí měření v laboratoři. Výhřevnost se liší kondenzačním teplem, stanovuje se výpočtem ze spalného tepla. Pokud nepracujeme s kondenzačním kotlem, je vhodné uvažovat právě výhřevnost paliva, protože kondenzační teplo nevyužíváme. [7]

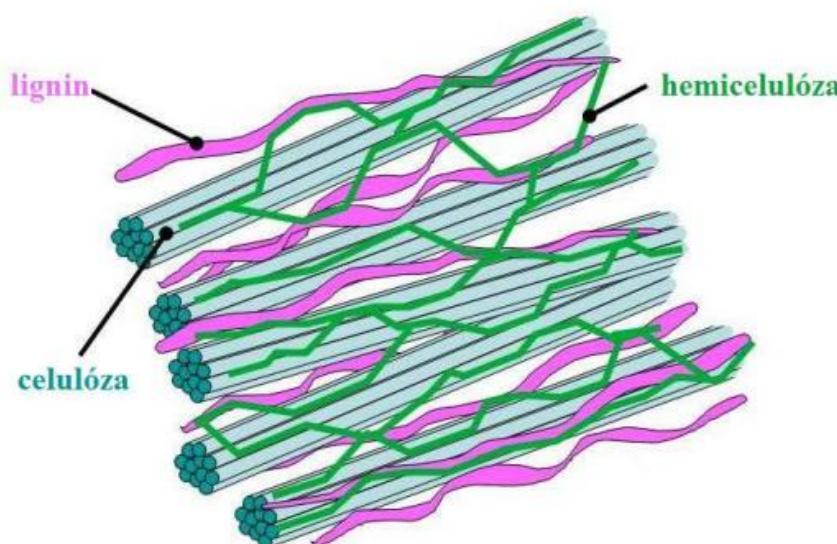
- **Prvkový rozbor** – slouží k určení poměrného obsahu uhlíku, vodíku, síry, dusíku a kyslíku. [4]

1.2 Složení biomasy

Biomasa je veškerá hmota organického původu pocházející z nedávno žijících organismů. Jedná se o solární energii uloženou pomocí fotosyntézy ve formě chemické energie. Lze ji považovat za obnovitelný zdroj, pokud pochází z trvale udržitelné produkce. Dle této definice pod pojmem biomasa zařazujeme dřevo, dřevní odpad po těžbě, piliny, slámu apod. Rostlinná biomasa se skládá převážně ze tří složek — celulózy, hemicelulózy a ligninu, dle těchto složek ji označujeme pojmem lignocelulózová biomasa. V tabulce 1 je uveden obsah jednotlivých složek lignocelulózy v některých plodinách. Struktura lignocelulózy je znázorněna na obr. 1. Další sloučeniny nacházející se v biomase, které jsou důležité z hlediska energetického využití, jsou anorganické látky (tvoří popeloviny), oleje a pryskyřice. Pryskyřici tvoří terpeny, které mají větší výhřevnost než celulóza a lignin. Proto má větší výhřevnost dřevo jehličnatých stromů, které na rozdíl od listnatých stromů pryskyřici obsahuje. Dále biomasa obsahuje vodu, jejíž obsah je z pohledu výhřevnosti velmi významný (více v kapitole 1.2.7). [5] [8] [9]

Tabulka 1 Složení lignocelulózových plodin [10]

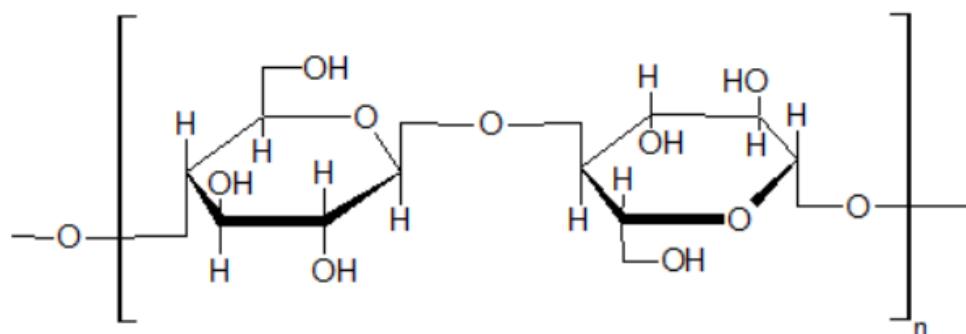
Surovina	Celulóza [hm.%]	Hemicelulóza [hm.%]	Lignin [hm.%]
štěpky z tvrdého dřeva	45-55	24-40	18-25
štěpky z měkkého dřeva	45-50	25-35	25-35
kukuričná siláž	45	35	15
tráva	25-40	35-50	10-30
pšeničná sláma	29-35	26-32	16-21
listí	15-20	80-85	0



Obrázek 1 Struktura lignocelulózy [11]

1.2.1 Celulóza

Celulóza je polysacharid, jehož základní cukernou složku tvoří glukóza (jak je vidět na obr. 2). Průměrně je v jednom řetězci obsaženo 1 000 molekul glukózy. Malá výhřevnost celulózy (asi 18 MJ·kg⁻¹) je způsobena tím, že na jeden atom uhlíku ve struktuře glukózy připadá jeden atom kyslíku. Vzhledem k tomu, že je celulóza základní stavební látkou buněk, je to jedna z nejrozšířenějších látek na Zemi. Její dlouhé řetězce zabezpečují pevnou strukturu rostlin. Vyskytuje se ve formě krystalické a amorfni. Krystalická struktura převládá v rostlinách v poměru 3:1. [9] [10] [11]



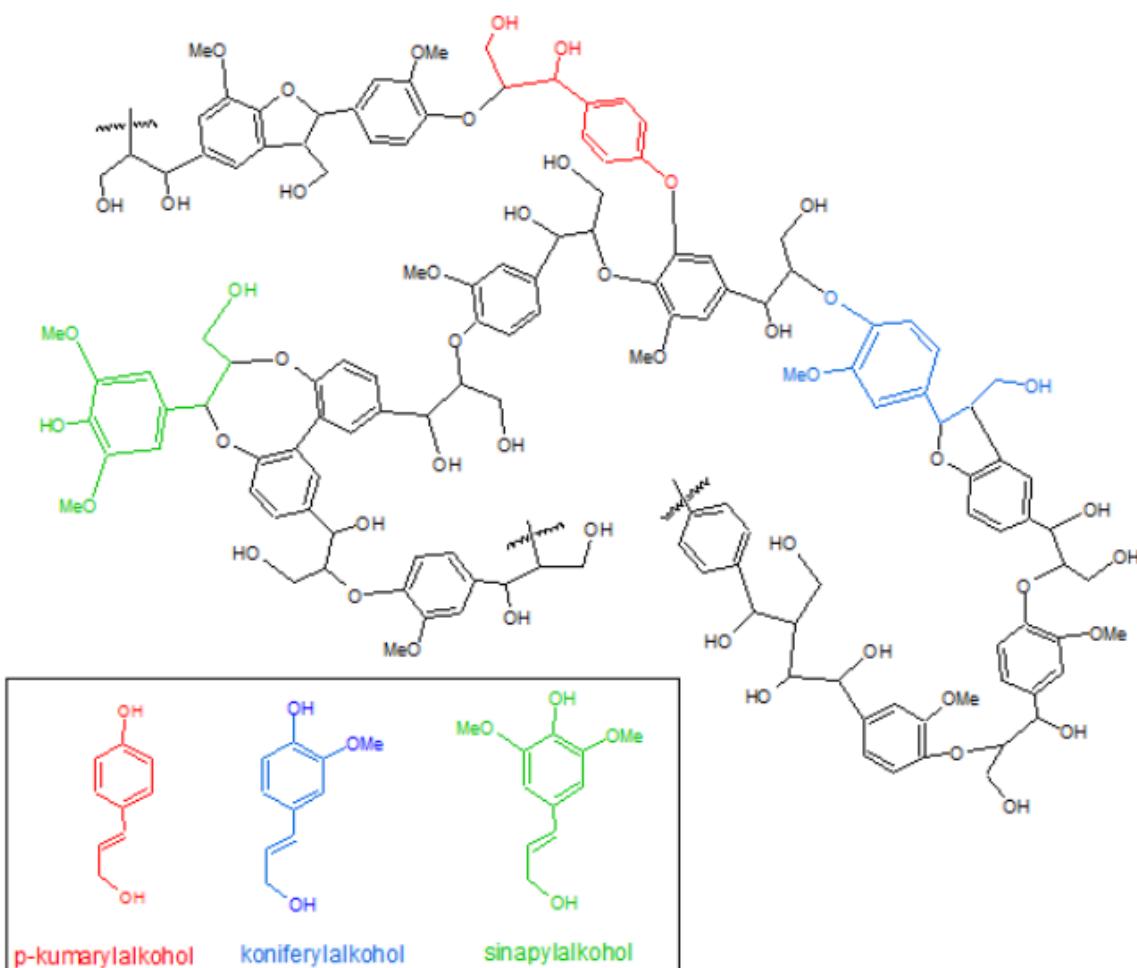
Obrázek 2 Struktura celulózy [11]

1.2.2 Hemicelulóza

Hemicelulóza je heteropolysacharid. To znamená, že se skládá z různých polysacharidů, převážně ze xylanu, arabinanu, mananu, galaktanu, glukózy a acetylénových monosacharidů. Obsahuje krátké postranní řetězce. Přesné složení a převládající polysacharid v řetězci hemicelulózy závisí na druhu biomasy. Hemicelulóza je převážně amorfni, obtáčí vlákna celulózy a slouží jako pojivo mezi celulózou a ligninem. [10] [11]

1.2.3 Lignin

Na rozdíl od celulózy a hemicelulózy lignin není polysacharid. Tvoří ho směs polymerů. Má amorfni charakter, slouží jako pojivo a je důležitou součástí rostlin k vytvoření pevné struktury. Díky jeho hydrofobnímu charakteru jsou rostliny odolné vůči mikrobiálnímu rozkladu. Jeho výhřevnost je o něco větší než výhřevnost celulózy. Na obr. 3 je znázorněna struktura ligninu. [9] [10]



Obrázek 3 Struktura ligninu [11]

1.2.4 Prvkové složení biomasy

Lignocelulózová biomasa je tvořena převážně kyslíkem O, uhlíkem C a vodíkem H. Jejich spalováním vzniká voda H_2O a oxid uhličitý CO_2 . Kromě těchto tří prvků, je podstatná síra S, chlor Cl, dusík N (o dusíku více v kapitole 2) aj. Přehled obsahu prvků O, C, H, S, Cl a N v některých palivech je uveden v tabulce 2. [3]

1.2.4.1 Uhlík, vodík, kyslík

Během spalování probíhá oxidace uhlíku a vodíku, přičemž kyslík, potřebný pro reakci (vznik oxidu uhličitého a vody), se spotřebovává z paliva a ze spalovacího vzduchu. Oproti ostatním tuhým palivům je uhlík v biomase přítomen ve formě oxidů, což způsobuje menší výhřevnost.[3]

1.2.4.2 Síra

Síra obsažená v palivu se rozděluje do dvou skupin:

- spalitelná
- nespalitelná (síranová) – tvořena 40 až 90% z celkového obsahu síry [3]

Oxidací spalitelné síry vzniká převážně oxid siřičitý SO₂, v menším množství (spíše při nižších teplotách) oxid sírový SO₃ a prchavé sulfidy. Obsah síry v palivu je nežádoucí vzhledem k její malé výhřevnosti a nepříznivému korozivnímu účinku. Působením sloučenin, které síra tvoří ve spalinách, vznikají dva druhy koroze:

- vysokoteplotní – způsobují ji prchavé sulfidy, které kondenzují v rozmezí teplot 500 až 600 °C a vytvářejí stmelené nánosy na povrchu trubek. Tím se zhoršuje přestup tepla.
- nízkoteplotní – způsobují ji oxidy siřičitý a sírový, které mají vysoký rosný bod. Pokud je ve spalinách velká koncentrace SO₂ a SO₃ nastává riziko, že zkondenzují a vytvoří s vodní parou kyseliny H₂SO₄ a H₂SO₃, které způsobí korozi spalovacího zařízení. [3] [4]

Nespalitelná síra se při spalování neuvolní do spalin, ale zůstane v tuhých zbytcích. Její přesné množství je ovlivněno obsahem kovů alkalických zemin v palivu (především Ca). Výhodou většiny rostlinných paliv je, že obsahují málo S, takže vzniká pouze malé množství SO_x. [3] [4]

1.2.4.3 Chlór

Část obsahu chlóru zůstane po spálení paliva v tuhých zbytcích. Zbylý podíl se během spalování odparí a zformuje HCl, Cl₂, alkalické chloridy a malé množství dioxinů. Kyselina chlorovodíková je nebezpečná z hlediska korozivního působení, pokud dojde k její kondenzaci. V plynné podobě je však parciální tlak HCl malý na to, aby způsoboval korozi. Tvorbu HCl je možné snížit použitím paliva s malým obsahem chlóru. Množství Cl v palivu lze případně snížit vhodnou předúpravou. Nežádoucí je kondenzace alkalických chloridů na stěnách výměníku tepla. Při spoluspalování uhlí s biomasou je z hlediska korozivního účinku chloridů přínosný obsah síry v uhlí, která formuje oxid siřičitý. Ten reaguje s kondenzujícími chloridy za vzniku alkalických síranů, které mají výrazně menší korozivní účinky než alkalické chloridy. [3] [12]

Již zmíněné dioxiny jsou chemické látky, jejichž struktura obsahuje chlór. Pro člověka jsou toxicke — poškozují imunitní a nervový systém, funkci štítné žlázy aj. Vznikají převážně při nedokonalém spalování za přítomnosti chlóru, uhlíku a kyslíku při teplotách mezi 250 až 500 °C. [3] Vliv množství chlóru na vznik dioxinů je však sporný, a to především kvůli řadě dalších faktorů, ovlivňujících jejich tvorbu (např. obsah Na a K, které tvorbou NaCl a KCl snižují obsah chlóru ve spalinách). Následující parametry vedou ke snížení dioxinů:

- spalování za dostatečně vysokých teplot (nad 800 °C)
- nízký obsah vody v palivu
- dobré promíchávání paliva
- dostatečná doba paliva v ohništi
- nízký obsah popílku ve spalinách — dioxiny vznikají na pevných částicích
- obsah síry v palivu — určitý obsah síry vede ke snížení tvorby dioxinů
- nízký obsah přebytečného kyslíku

V dřevní biomase je malé množství Cl. Ale např. sláma vzbuzuje vyšším množstvím Cl obavy z korozivního účinku a z tvorby dioxinů. Z praxe je ale známo, že spalování slámy nepředstavuje ani jeden zmíněný problém. Tvorba dioxinů je při správném spalovacím procesu minimální a nezpůsobuje zdravotní riziko. [12] [13]

Tabulka 2 Chemické složení biomasy a fosilních paliv [15]

Palivo	Složky paliva v suché hmotě [hm.%]					
	C	H	O	N	S	Cl
Smrkové dřevo s kůrou	49,8	6,3	43,2	0,13	0,015	0,005
Bukové dřevo s kůrou	47,9	6,2	45,2	0,22	0,026	0,006
Topolové dřevo – krátké výhonky	47,5	6,2	44,1	0,42	0,031	0,004
Vrbové dřevo – krátké výhonky	47,1	6,1	44,3	0,54	0,045	0,004
Kůra z jehličnatého dřeva	51,4	5,7	38,7	0,48	0,085	0,019
Žitná sláma	46,6	6,0	42,1	0,55	0,085	0,400
Pšeničná sláma	45,6	5,8	42,4	0,48	0,082	0,190
Triticale sláma	43,9	5,9	43,8	0,42	0,056	0,270
Ječmenná sláma	47,5	5,8	41,4	0,46	0,089	0,400
Řepková sláma	47,1	5,9	40,0	0,84	0,270	0,470
Pšeničné zrno se slámou	45,2	6,4	42,9	1,41	0,120	0,090
Triticale zrno se slámou	44,0	6,0	44,6	1,08	0,180	0,140
Zrno pšenice	43,6	6,5	44,9	2,28	0,120	0,040
Zrno triticale	43,5	6,4	46,4	1,68	0,110	0,070
Řepkové semeno	60,5	7,2	23,8	3,49	0,100	0,000
Seno	45,5	6,1	41,5	1,14	0,160	0,220
Pastvinová tráva	46,1	5,6	38,1	1,34	0,140	1,390
Černé uhlí	72,5	5,6	11,1	1,30	0,940	<0,1
Hnědé uhlí	65,9	4,9	23,0	0,70	0,390	<0,1

1.2.5 Hořlavina

Hořlavina se rozděluje na prchavou a neprchavou. Jejich podíl se určuje pomocí zahřátí za nepřístupu vzduchu. Během tohoto procesu se z paliva začne od určité teploty odpařovat plyn, který obsahuje prchavou hořlavinu a vodní páru. Část, která se neuvolní, je tuhý zbytek, který se skládá z neprchavé hořlaviny (tuhý uhlík) a popelovin, přeměněných na popel. Množství prchavé hořlaviny klesá s geologickým stářím paliva. To znamená, že biomasa, jako mladé palivo, obsahuje velké množství prchavého hořlaviny, běžně 70-86%. [3] Hoření prchavých složek způsobuje tzv. dlouhý plamen. To je hoření prchavých složek hořlaviny nad roštem. Při spalování paliv s nízkým obsahem prchavého hořlaviny (do 15%) naopak nevzniká žádný plamen a hoření probíhá za vysokých teplot. Přehled množství prchavého hořlaviny některých paliv je v tabulce 4. [4] [14]

1.2.6 Popeloviny

Popelovina je tvořena minerálními látkami. Skládá se převážně z křemičitanů, uhličitanů a síranů. Převažující sloučeniny jsou křemičitan hliníku, vápníku, železa a hořčíku, uhličitan vápenatý a železnatý, síran vápenatý a sulfid železnatý. Stanovení obsahu popeloviny je obtížné, lze však stanovit množství popela pomocí laboratorního spálení rozdraceného vzorku paliva. Tuhý zbytek je popel, vzniká oxidací minerálních látek. Tvoří ho převážně sloučeniny K₂O, Na₂O, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅. Přesné chemické složení závisí na:

- druhu rostliny a její části
- stáří rostliny
- růstových podmínkách
- použitém hnojivu a pesticidech
- technice sklizně/těžby
- znečištění

Obsah popela v suchém stavu se stanoví jako podíl jeho hmotnosti m_p a hmotnosti suchého vzorku m_d :

$$A^d = \frac{m_p}{m_d} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

Částečky minerálních látek, které se nacházejí ve spalinách, se nazývají popílek. Jsou unášeny z kotle nebo se usazují na teplosměnných plochách a tím zhoršují přenos tepla a zvyšují teplotu spalin a tím i komínovou ztrátu. Popel během spalování ztěžuje přístup vzduchu k hořavině. [4] [14] [15] [16]

Důležité jsou teplotní charakteristiky popela, které popisují skupenskou přeměnu. Rozlišujeme:

- teplotu počátku měknutí
- teplotu tání
- teplotu počátku tečení

Nejvýznamnější je teplota tání, dle které popel rozdělujeme na:

- lehko tavitelný: $t_t = 1\ 000\text{--}1\ 200\ ^\circ\text{C}$
- středně tavitelný: $t_t = 1\ 200\text{--}1\ 450\ ^\circ\text{C}$
- těžko tavitelný $t_t > 1\ 450\ ^\circ\text{C}$

Teplota tavení by se neměla překročit, jinak může dojít ke spékání popela na roštu, k tvorbě strusky z popílku, tvorbě nánosů na stěnách kotle a výměníku tepla apod. Toto riziko hrozí při spoluspalování biomasy s uhlím, kde vznikají vysoké teploty, nebo při spalování stébelnin, které mají nízkou teplotu tavení. Teplotu tání popela zvyšují prvky Ca a Mg a naopak K a Na ji snižují. Teplota tání dřeva je oproti zmíněným stébelninám vyšší, právě díky většímu obsahu Ca a Mg. V tabulce 3 je srovnání charakteristických teplot popela dřeva a stébelnin. Teplota tavení se zjišťuje zahříváním zkušebního tělesa. Na výsledek má vliv typ okolního plynu (oxidační, redukční, poloredukční), proto se mohou hodnoty z různých zdrojů lišit.

Tabulka 3 Charakteristické teploty popela dřevní biomasy a stébelnin [18]

Parametr	Dřevní biopaliva	Stébelny
Teplota počátku měknutí [$^\circ\text{C}$]	1100–1160	890-950
Teplota tání [$^\circ\text{C}$]	1250-1340	1050-1150
Teplota počátku tečení [$^\circ\text{C}$]	1300-1350	1150-1200

V popílku mohou vznikat křemičitany s nízkou teplotou tavení. Jejich tvorba je způsobena reakcí křemíku s draslíkem a sodíkem. Vysoký obsah draslíku způsobuje tvorbu sklovité hmoty na roštu a vyzdíve kotle. Při mechanickém odstraňování může docházet k poničení vyzdívky. Výhoda biomasy je, že obsahuje malé množství popelovin. Konkrétní hodnoty pro některá paliva jsou uvedeny v tabulce 4. [3] [4] [14] [15] [17] [18]

1.2.7 Vlhkost

Určitý obsah vody je v biomase vždy (od malých hodnot až do 60% a více), konkrétní hodnota může být proměnlivá. Závisí na druhu rostliny, jejím stáří a na vysušení. Čím je palivo

mladší, tím obsahuje více vody. Rašelina v původním stavu může obsahovat přes 90%. Vlhkost je jeden z nejdůležitějších parametrů paliva. Ovlivňuje:

- dobu, po kterou lze biomasu skladovat
- dobu sušení
- ztrátu hmotnosti po vysušení
- množství škodlivých látek
- množství spalin
- zhoršuje zapalování
- snižuje výhřevnost
- snižuje maximální dosažitelnou teplotu při spalování
- prodlužuje dobu spalování. [3]

Tabulka 4 Obsah popela a prchavé hořlaviny v biomase a fosilních palivech [4,14]

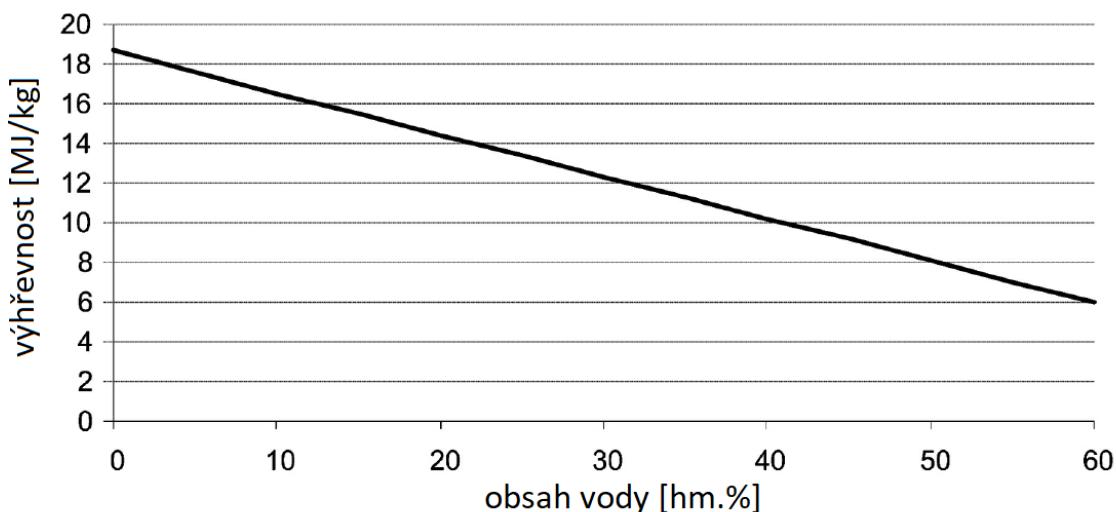
Palivo	Obsah popela v sušině [%]	Obsah prchavé hořlaviny [%]
Jedle s kůrou	0,6	82,9
Buk s kůrou	0,5	84,0
Topol	1,8	81,2
Vrba	2,0	80,3
Kůra z jehličnatých stromů	3,8	77,2
Žitná sláma	4,8	76,4
Pšeničná sláma	5,7	77,0
Triticale	5,9	75,2
Ječná sláma	4,8	77,3
Řepková sláma	6,2	75,8
Kukuřičná sláma	6,7	76,8
Slunečnice	12,2	72,8
Konopná sláma	4,8	81,4
Ozdobnice	3,9	77,6
Žito – zrno	2,0	80,9
Pšenice – zrno	2,7	80,0
Triticale – zrno	2,1	81,0
Řepka – zrno	4,6	85,2
Cukrová třtina	4,0	80,0
Hnědé uhlí	5,1	55-60
Černé uhlí	8,3	10-50

Na odpaření vody v palivu se spotřebovává část tepla a snižuje se tím výhřevnost. Větší obsah odpařené vody ve spalinách zvyšuje množství spalin a jejich rosný bod. Vzniká tak větší komínová ztráta a zvětšuje se riziko kondenzace spalin a koroze spalovacího zařízení. Proto je výhodné spalovat biomasu s nízkým obsahem vody, čehož dosáhneme sušením, které může probíhat buď přirozeně, nebo uměle. Umělé sušení je však ekonomicky nevýhodné. Vytěžené

dřevo může obsahovat 50% vody. Po dvou letech volného sušení klesne jeho vlhkost přibližně na 20% a výhřevnost tím stoupne o 79%. Na obr. 4 je uveden příklad závislosti výhřevnosti na obsahu vlhkosti paliva s 50% C^d, 6% H^d a 44% O^d. [4] [6] [14]

Voda v palivu se rozděluje dle způsobu, jakým je v palivu vázaná. Druhy vody jsou:

- ❖ veškerá – tvoří ji voda volná a vázaná
- ❖ volná (příměsná) – od paliva je oddělitelná pomocí odstředění, odkapávání nebo filtrace
- ❖ kapilárně vázaná
 - hrubá – stanoví se vysušením na vzduchu rozdílem hmotnosti vzorku před a po vysušení
 - hygroskopická (zbylá) - stanoví se vysušením při teplotě 105°C rozdílem hmotnosti před a po vysušení vzorku [18]



Obrázek 4 Závislost výhřevnosti na obsahu vlhkosti paliva s 50% C^d, 6% H^d a 44% O^d [3]

Voda obsažená v palivu není jediným zdrojem vodní páry ve spalinách. Ta se tvoří také při hoření vodíku a zároveň je obsažená ve spalovacím vzduchu. Použitím kondenzačního kotla lze vodu ve spalinách zkapalnit a využít tak její skupenské teplo. Tím se sníží komínová ztráta a zvýší účinnost. Použití kondenzačního kotla je ale u tuhých paliv problematické, jelikož kondenzát obsahuje látky, které by mohly způsobit korozi výměníku a jeho zanášení dehtem a sazemi. [6]

Vlhkost závisí na sušení a liší se na základě daného druhu biomasy. V tabulce 5 jsou typické hodnoty vlhkosti, spalného tepla a výhřevnosti některých druhů paliv.

Tabulka 5 Obsah vody, spalné teplo a výhřevnost biomasy [3]

Surovina	W ^r [hm.%]	Q_s^d [$MJ \cdot kg^{-1}$]	Q_i^r [$MJ \cdot kg^{-1}$]
Dřevěné pelety	10,0	19,8	16,4
Dřevěné štěpky – tvrdé dřevo – sušeno	30,0	19,8	12,2
Dřevěné štěpky – tvrdé dřevo	50,0	19,8	8,0
Dřevěné štěpky – měkké dřevo – sušeno	30,0	19,8	12,2
Dřevěné štěpky – měkké dřevo	50,0	19,8	8,0
Tráva - balíky	18,0	18,4	13,7
Kůra	50,0	20,2	8,2
Obilí – balíky	15,0	18,7	14,5
Piliny	50,0	19,8	8,0
Pšeničná sláma – balíky	15,0	18,7	14,5

1.3 Srovnání s uhlím

Jedním z kvalitativních parametrů uhlí je prouhelnění, které stoupá s jeho geologickým stářím. Je to proces, při kterém se zvětšuje obsah uhlíku a naopak se snižuje obsah vody, prchavé hořlaviny, vodíku a kyslíku. [19] Uhlík je významným nositelem energie s výhřevností $33,9 MJ \cdot kg^{-1}$. [18] Černé uhlí je geologicky starší než hnědé, má větší výhřevnost. Ta může dosahovat hodnoty až $30 MJ \cdot kg^{-1}$ [20]. V biomase je uhlíku méně a na rozdíl od uhlí se v ní nachází ve formě oxidů, což zvyšuje obsah kyslíku. Tím je dána menší výhřevnost ve srovnání s uhlím. V biomase je příznivý obsah olejovin. Jedná se o sloučeniny mastných kyselin (např. kyselina palmitová, kyselina olejová apod.). Výhřevnost těchto látek je přibližně $37 MJ \cdot kg^{-1}$. [9] Výhoda dřevní biomasy je v menším obsahu prvků tvořících škodliviny, dusíku a síry. Oxidy dusíku se tvoří nejen z dusíku obsaženého v palivu, ale i z atmosférického dusíku. Vliv dusíku, obsaženého ve spalovacím vzduchu, se projevuje při teplotách vyšších než $1300 ^\circ C$. Tato teplota se při spalování biomasy nepřekračuje. Při spalování uhlí se dosahuje vyšších teplot a proto má vliv na množství oxidů dusíku také N obsažený ve spalovacím vzduchu. [3] [21]

Významný je rozdíl v obsahu prchavé hořlaviny (jak je vidět v tabulce 4), způsobující dlouhý plamen, které je v uhlí podstatně méně než v biomase. Z toho důvodu je nevhodné spalovat biomasu ve spalovacích zařízení pro fosilní paliva. Ve speciálních topeníštích pro biomasu je pod rošt přiváděno přibližně 40% z celkového objemu vzduchu, ten se nazývá primární. Zbylý, sekundární vzduch, je přiváděn do oblasti konstruované pro spalování prchavých látek. Při spalování biomasy ve spalovacích zařízeních pro fosilní paliva bez přívodu sekundárního vzduchu, může docházet k nedokonalému dohořívání prchavé hořlaviny,

případně k jejímu opožděnému dohořívání v komíně. To je spojeno se sníženou účinností a se vznikem škodlivin způsobených nedokonalým spalováním. [14] [22]

Biomasa a uhlí se liší také v teplotních charakteristikách popela. Výhodou dřevní biomasy je malý obsah popela a jeho vysoká teplota tavení (např. 1 426 °C — smrkové dřevo s kůrou). Oproti tomu teplota tavení uhlí je menší (1050 °C — hnědé uhlí, 1250 °C — černé uhlí). [15] Dřevní biomasa je tedy díky vyšší teplotě tavení popela a nižším teplotám spalování příznivější z hlediska předcházení problémům jako je struskování, tvorba nánosů a spékání. Obsah vody je v biomase i v uhlí dosti proměnlivý. V biomase je ale obecně vyšší a často je potřeba přistoupit k sušení. Např. vytěžené dřevo obsahuje 60–80% vody. Sušením na vzduchu lze vlhkost snížit na 17–20%. [14] [15]

2 Emise NO_x při spalování biomasy

2.1 Charakteristika NO_x

Pojem oxidy dusíku zahrnuje celou řadu látek, z nichž se spalováním souvisí oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO₂. Tyto sloučeniny jsou z dusíkatých emisí nejzávažnější, společně se označují NO_x. Řadí se k základním znečišťujícím látkám, působí nepříznivě na lidské zdravý a na životní prostředí. Spalováním paliv v topeništích o velkých výkonech tvoří oxid dusnatý NO 95% a oxid dusičitý NO₂ 5% z celkového množství NO_x. Vysoké koncentrace těchto látek se ve vzduchu obvykle neobjevují. Jejich působení však může přivodit zdravotní problémy a mohlo by mít za následek vznik nádorového onemocnění. Kromě těchto dvou látek, které spadají pod označení NO_x, je také nebezpečná dusíkatá sloučenina N₂O (oxid dusný). Této sloučenině bude v následujících kapitolách věnována menší pozornost, protože její obsah ve spalinách je při spalování biomasy malý. [23] [24] [25]

2.1.1 Oxid dusnatý

NO je bezbarvý plyn, stává se nahnědlým až červeným při překročení teploty 21,1 °C. Za normálních podmínek je kapalný. Jeho hustota je $1,43 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ve vnějším prostředí se oxiduje na oxid dusičitý NO₂. K této reakci je zapotřebí UV záření, ve vnitřních prostorách proto tato přeměna probíhá velmi pomalu. Nežádoucími účinky jsou korozivní působení na ocel, které se uplatňuje při zvýšené vlhkosti, a způsobování skleníkového efektu. NO absorbuje infračervené záření, které by ze zemského povrchu uniklo do vesmíru. Ve stratosféře reaguje s ozonem za vzniku NO₂ a O₂. Oslabuje tak ozonovou vrstvu. Spalováním vzniká především NO, až po ochlazení spalin probíhají reakce, které mají za následek vznik NO₂. [25] [26]

2.1.2 Oxid dusičitý

NO₂ je reaktivní látka červenohnědé barvy. Její hustota je $1,448 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Zdraví lidé snesou krátkodobě pobyt v prostředí s koncentrací NO₂ až $2\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Vystavení se nadměrnému množství po dobu delší 30 min způsobuje pálení očí, pokles krevního tlaku, bolesti hlavy a dýchací potíže. NO₂ přispívá k tvorbě přízemního ozonu O₃ a dalších látek fotochemického smogu. Přízemní ozon je na rozdíl od ozonu ve stratosféře škodlivý, jelikož dráždí oči a poškozuje buněčnou strukturu jehličí a listů. Z takto poškozených rostlin se mohou působením mlhy a kyselých dešťů vymývat živiny. To způsobuje vysokou náchylnost na světlo

a žloutnutí jehličí. V atmosféře NO₂ vytváří kyseliny HNO₂ a HNO₃, které jsou součástí kyselých dešťů. [25][26] [27] [28]

2.2 Legislativa

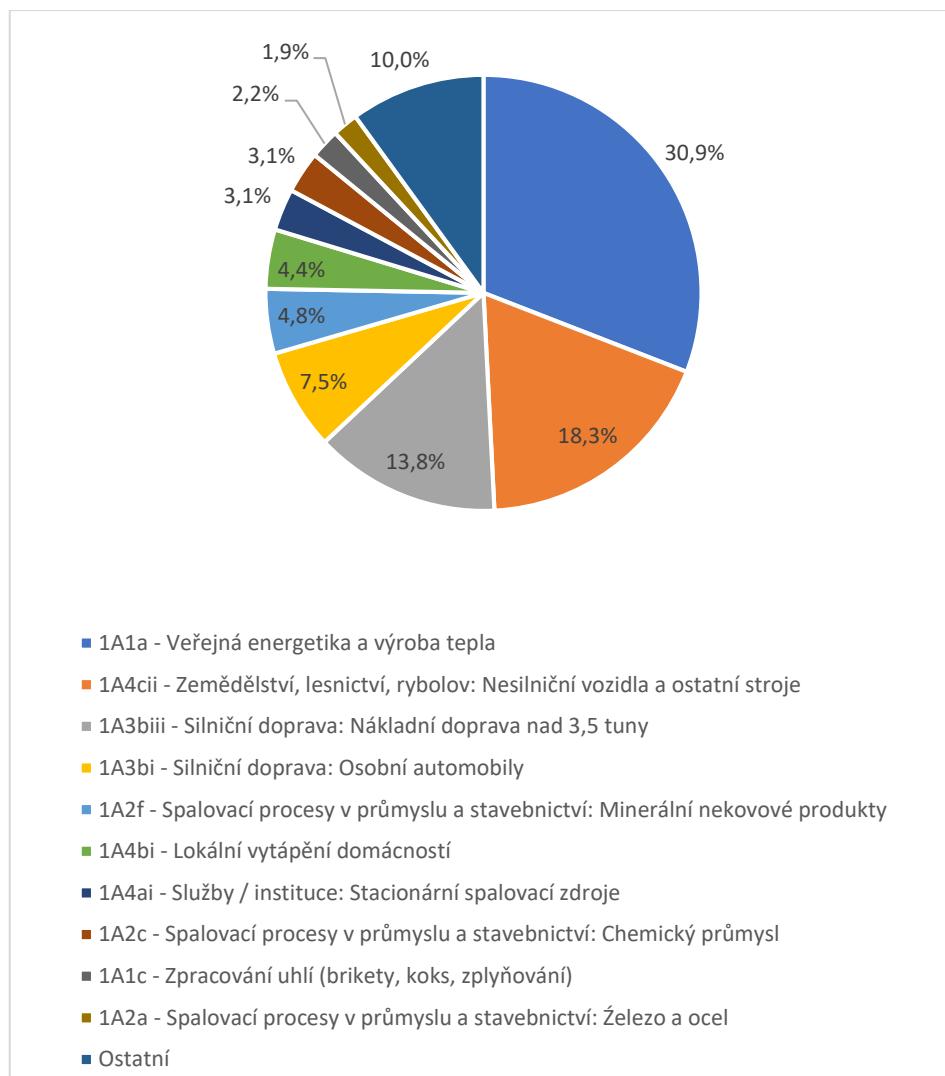
V české republice slouží k ochraně ovzduší zákon č. 201/2012 Sb. Podrobnosti blíže specifikují prováděcí vyhlášky. Emisní limity jsou stanoveny vyhláškou č. 415/2012 Sb. Kromě emisních limitů jsou v této vyhlášce specifikovány způsoby jednorázového a kontinuálního měření úrovně znečištění, způsob zjišťování tmavosti kouře, požadavky na kvalitu paliv apod. [29]

Emisní limity se dělí na:

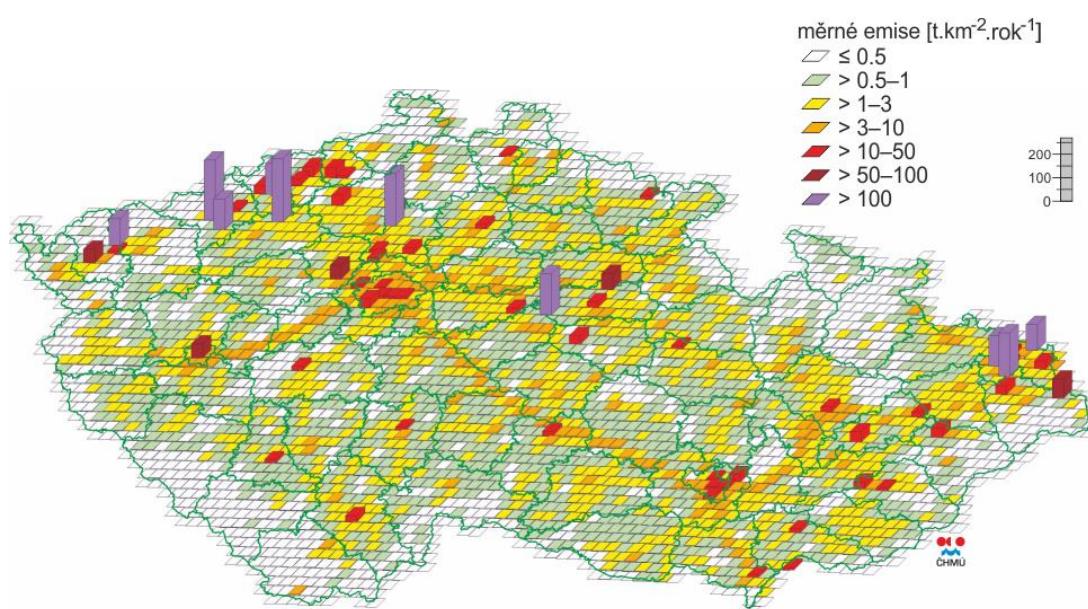
- obecné emisní limity – udávají hodnoty pro jednotlivé znečišťující látky. Obecný emisní limit pro oxid dusíku je $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- specifické emisní limity – udávají hodnoty pro jednotlivé stacionární zdroje buď vyhláškou č. 415/2012 Sb. nebo jsou stanoveny krajským úřadem v povolení provozu.

Pokud jsou pro stacionární zdroj určené specifické emisní limity, obecné emisní limity se neuplatňují. Specifické emisní limity jsou stanoveny pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW a pro zdroje o celkovém tepelném příkonu vyšším než 50 MW. Specifické emisní limity musí být menší než obecné emisní limity. V následujících kapitolách budou ze zákona vyňaty specifické emisní limity pro tuhá paliva. Na některé emisní limity se vztahuje výjimka v závislosti na počtu provozních hodin, na konkrétním typu paliva, na datu podání žádosti o provoz zdroje nebo na datu zahájení provozu apod. Vše je podrobně specifikováno v příloze č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb. [29]

Vyhodnocování úrovně znečištění ovzduší provádí Český hydrometeorologický ústav. Dle dat z roku 2016 jsou v České republice nejvýznamnějšími zdroji NO_x veřejná energetika, která produkuje 30,9% z celkového množství, a silniční doprava, nesilniční vozidla a ostatní stroje, které produkují dohromady 39,6% (obr. 5). Proto je nejvíce zdrojů emisí NO_x v oblastech s frekventovanou dopravou a v místech s významnými energetickými výrobními celky (obr. 6). [1]



Obrázek 5 Podíl sektorů NFR na celkových emisích oxidů dusíku v ČR v roce 2015 [1]

Obrázek 6 Emisní hustoty oxidů dusíku ze čtverců 5×5 km v roce 2015[1]

2.2.1 Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW

V současné době jsou stanoveny emisní limity pro pevná paliva, včetně biomasy. 20. prosince 2018 dojde k jejich změnám. Pro zdroje uvedené do provozu po tomto datu budou stanoveny emisní limity zvlášť pro pevná paliva s výjimkou biomasy a pro biomasu. Zároveň dojde ke zpřísňení limitů pro zdroje, pro něž byla uvedena žádost o povolení provozu před 1. zářím 2013, a které byly uvedeny do provozu nejpozději 1. září 2014. Emisní limity platné od 20. prosince 2018 jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7. „Vztahuje se k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 6 % v případě pevných paliv s výjimkou biomasy a 11 % v případě biomasy.“ [29] K dalším změnám dojde 1. ledna 2025, kdy zdroje uvedené do provozu před 20.12.2018 přejdou na emisní limity pro zdroje uvedené do provozu po 20.12.2018. [29]

Tabulka 6 Specifické emisní limity pro stacionární zdroje uvedené do provozu 20. prosince 2018 nebo později [29]

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg·m ⁻³]											
	> 0,3 až < 1MW				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	300
Pevné palivo - biomasa	-	600	100	400	133	333	33	500	133	200	13	300

Tabulka 7 Specifické emisní limity pro stacionární zdroje uvedené do provozu před 20. prosincem 2018 [29]

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg·m ⁻³]											
	> 0,3 až < 1MW				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	500	30	300

2.2.2 Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšší

„Specifické emisní limity jsou vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 6 % v případě pevných paliv.“ [29]

Tabulka 8 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu, nebo obdobné povolení podle dřívějších právních předpisů, před 7. lednem 2013 a byly uvedeny do provozu nejpozději 7. ledna 2014 [29]

Druh paliva	Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]											
	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	30	250	200	200	25	250	200	200	20	250
Biomasa	200	300	30	250	200	250	20	250	200	200	20	250
Rašelina	300	300	30	250	300	250	20	250	200	200	20	250

Tabulka 9 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu 7. ledna 2013 nebo později nebo byly uvedeny do provozu po 7. lednu 2014 [29]

Druh paliva	Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]											
	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	20	250	200	200	20	250	150	150	10	250
Biomasa	200	250	20	250	200	200	20	250	150	150	20	250
Rašelina	300	250	20	250	300	200	20	250	150	150	20	250

2.2.3 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje ke spalování více druhů paliv

Specifické emisní limity pro zdroje, které spalují více druhů paliv (současně nebo střídavě), se stanovují součtem vážených hodnot. Vážená hodnota se určuje pro každé palivo, jako součin tepelného příkonu a emisního limitu, odpovídající danému palivu, vydelený součtem tepelných příkonů všech paliv. [29]

2.3 Tvorba NO_x

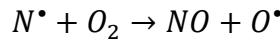
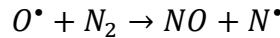
2.3.1 Mechanismy vzniku NO_x

Oxidy dusíku se rozdělují na tři druhy dle mechanismu vzniku: termické (vysokoteplotní), palivové a promptní (rychlé). K úspěšné aplikaci primárních opatření je třeba jednotlivé pochody znát. [28]

2.3.1.1 Termické NO_x

Termické NO_x vznikají oxidací dusíku, který se nachází ve spalovacím vzduchu. Reakce probíhají za vysokých teplot, které způsobí štěpení molekulárního kyslíku O₂ na atomární

kyslík O. Ten reaguje s N₂ a vzniká NO a atomární dusík N, který vstupuje do druhé reakce s molekulárním kyslíkem a vzniká opět NO a atomární dusík N:



Tento mechanismus začíná být významný při překročení teploty 1 300 °C. Tvorba termických NO_x se zvětšuje s rostoucí koncentrací kyslíku a dusíku, delší dobou styku a se zvyšující se teplotou, se kterou množství NO_x narůstá exponenciálně. Koncentraci vzniklých NO_x popisuje Zeldovičův vztah:

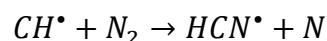
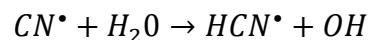
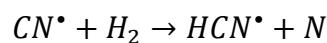
$$[NO] = k_1 \cdot e^{-\frac{k_2}{T}} \cdot [N_2] \cdot [O_2]^{0,5} \cdot t \quad (3)$$

- k_1 a k_2 jsou konstanty lišící se dle druhu paliva
- T je teplota v kelvinech
- t je doba, po kterou se spaliny nachází v prostoru o vysoké teplotě
- [N₂] a [O₂] jsou koncentrace molekulárního dusíku a kyslíku

Tvorba vysokoteplotních oxidů dusíku je pomalá reakce s dlouhou dobou ustálení. Proto je skutečná koncentrace NO menší, než koncentrace odpovídající termodynamické rovnováze (nestačí se ustálit). Reakce neprobíhá v oblasti plamene, ale v jeho reakční zóně. Lze ji omezit snížením koncentrace kyslíku a doby pobytu spalin v oblasti nejvyšších teplot nebo přímo snížením teploty spalování. Ta je obecně při spalování biomasy menší než 1 300 °C. [3] [30] [31] [32]

2.3.1.2 Promptní NO_x

Jedná se o přeměnu N₂ ze spalovacího vzduchu na NO, která probíhá za vysokých teplot v přítomnosti uhlovodíků vytvořených z paliva. Reakce probíhají na rozhraní plamene mechanismem, který popsal Fenimore:



HCN se řadou reakcí následně přeměňuje na NO. Tento mechanismus je typický tím, že probíhá velmi rychle a je méně závislý na teplotě než mechanismus vzniku termických NO_x. Promptní

NO_x mohou být významné při spalování fosilních paliv, při spalování biomasy však nehrájí velkou roli. [30] [31]

2.3.1.3 Palivové NO_x

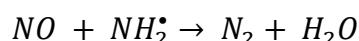
Palivové NO_x vznikají při teplotách vyšších než 700 °C z dusíku, který se nachází v palivu. Přeměna z N na NO neprobíhá přímo, ale vede k ní řada reakcí. Z původních sloučenin dusíku v palivu se vytváří rychlou reakcí kyanovodík HCN a následně pomalou reakcí NH_i (i=0,1,2,3). Dále probíhají dva druhy reakcí:

- z HCN a NH_i vzniká oxidací NO
- HCN a NH_i se redukují na molekulární dusík N₂

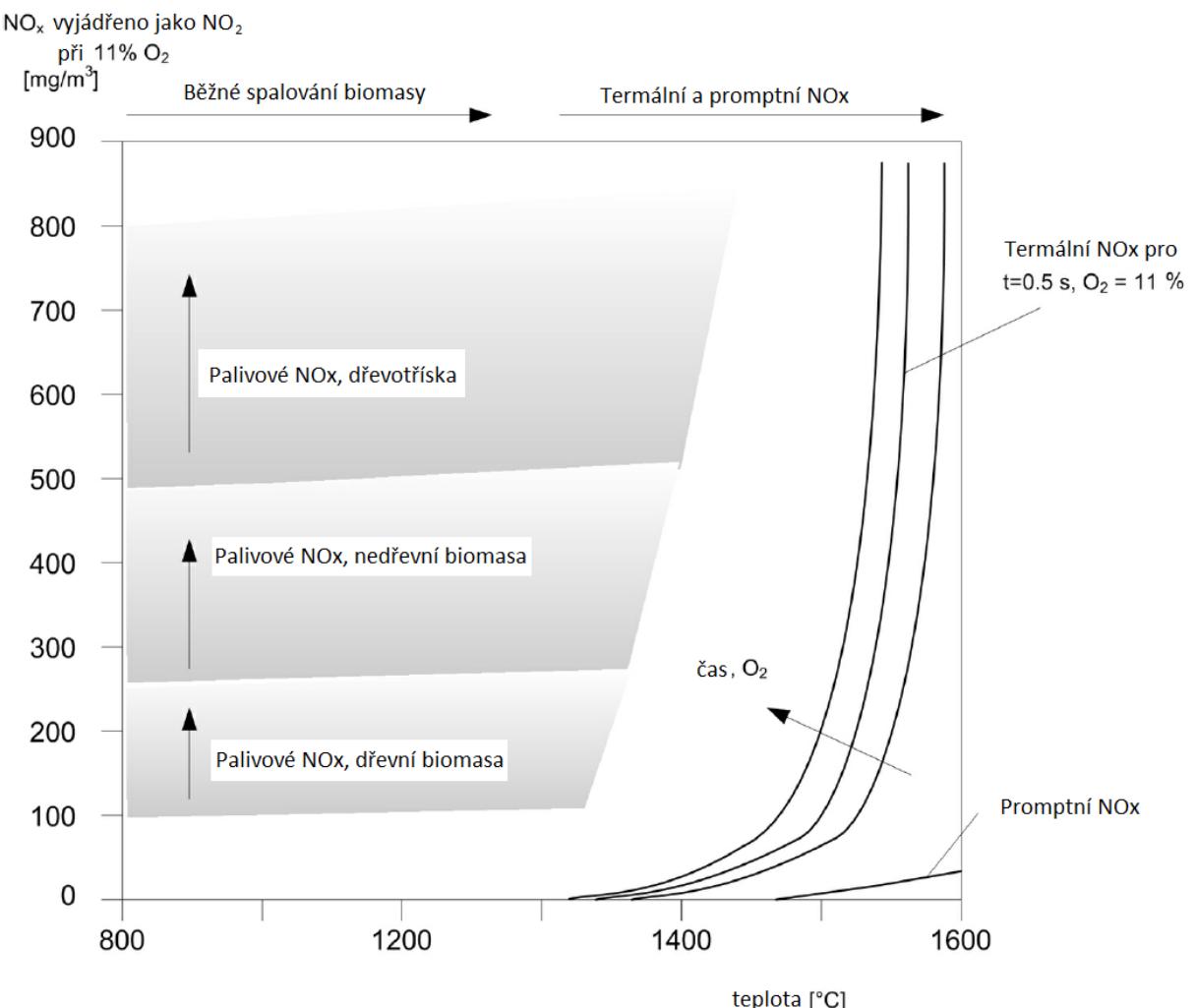
Všechn dusík, který se nachází v palivu se nepřemění na NO. Poměr dusíku, který zformuje ve spalinách oxid dusnatý, ku celkovému obsahu dusíku v palivu je vyjádřen jako konverzní poměr v:

$$\nu = \frac{N \text{ v palivu přeměněný na NO}}{N \text{ v palivu organicky vázaný}} < 1 \quad (4)$$

Množství vzniklých NO nezávisí na vlastnostech původních dusíkatých sloučenin v palivu. Hlavními parametry ovlivňující tvorbu palivových NO jsou koncentrace kyslíku, doba pobytu ve spalovacím prostoru s přítomností kyslíku a teplota. Se zvyšující se teplotou se vytváří více NO_x, tato závislost ale není tak výrazná jako u termálních NO_x. V prostředí s nedostatkem O₂ je dominantní redukce HCN a NH_i na molekulární dusík N₂ například dle reakce:



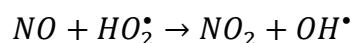
Tento poznatek se využívá k primárním opatřením, jako je stupňový přívod vzduchu, stupňový přívod paliva a optimalizace doby styku paliva ve spalovacím prostoru. Nízká závislost množství NO_x na teplotě a velká závislost na obsahu dusíku v palivu je zřejmá z obr. 7. [30] [31] [33] [34]



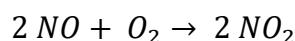
Obrázek 7 Emise palivových oxidů dusíku v závislosti na teplotě a obsahu dusíku v palivu a porovnání s termálními a promptními oxidy dusíku [3]

2.3.2 Tvorba NO₂

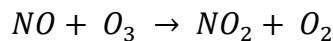
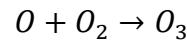
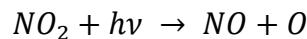
Tvorba NO₂ je během spalovacího procesu za atmosférického tlaku minimální. Vznik oxidu dusičitého může zapříčinit prudké ochlazení, způsobené například přívodem sekundárního vzduchu. Mechanismus se tak řídí rovnicí:



Druhá možnost, jak vzniká NO₂, je oxidace v komínu a kouřovodech. Tato reakce probíhá, pokud je teplota menší než 650 °C a pokud je přítomen dostatek O₂, dle rovnice



Po uvolnění spalin do ovzduší mohou za přítomnosti ultrafialového záření probíhat reakce:



$h\nu$ je foton. Faktory, ovlivňující tento mechanismus, jsou intenzita slunečního světla, množství O₂, doba styku reaktantů a některé nečistoty v ovzduší. Tyto reakce probíhají v troposféře, kde se jich účastní přízemní ozon. [30] [32]

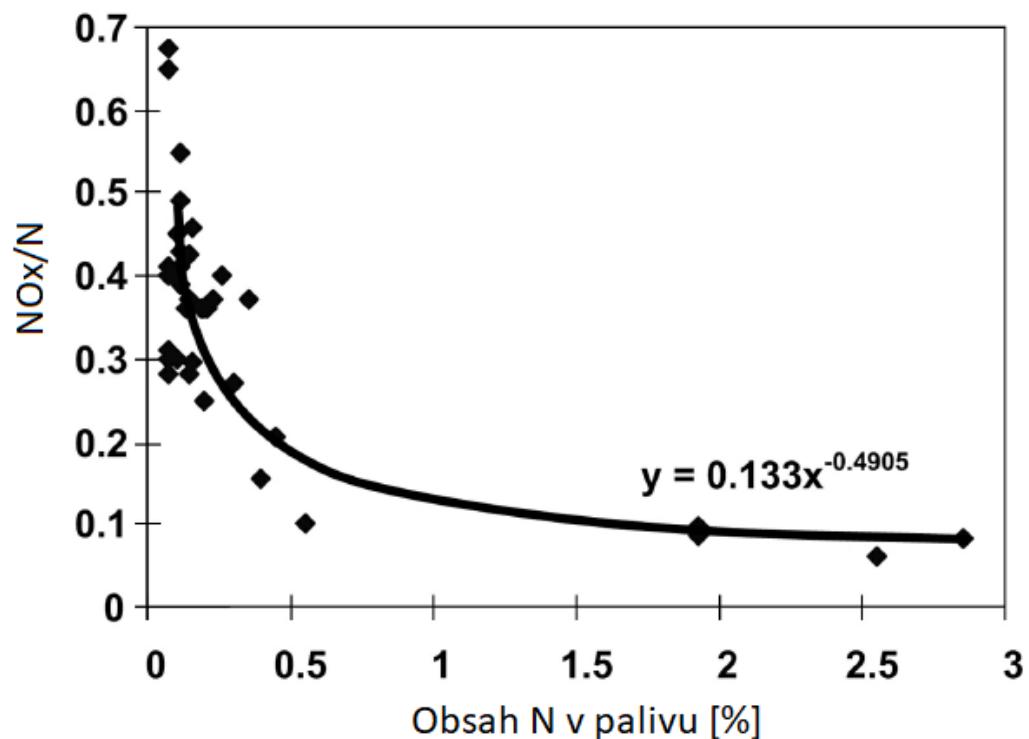
2.3.3 Tvorba N₂O

Oxid dusný N₂O je skleníkový plyn s dlouhou životností (přes 100 roků), který na rozdíl od NO_x může přecházet z troposféry do stratosféry a ničit ozonovou vrstvu. Také zvyšuje účinek oxidu uhličitého, jehož zvyšující koncentraci je připisováno oteplování planety. Tvorba této sloučeniny probíhá při teplotách nižších než 950 °C a je závislá na obsahu dusíku a kyslíku v palivu a dalších parametrech. Při teplotách nižších než 500 °C se N₂O vůbec nevytváří, při teplotách vyšších než 950 °C N₂O vzniká, ale následně dochází k jeho rozkladu. Rozsah teplot, při kterých se vytváří oxid dusný odpovídá spalování ve fluidním loži, proto je při použití této technologie produkováno větší množství N₂O. Při spalování biomasy je v prchavé hořlavině mnohem více palivového dusíku ve formě NH₃ než ve formě HCN. Při tvorbě N₂O je důležitý meziprodukt právě HCN, proto je množství produkovaného oxidu dusného minimální. [3] [35] [36]

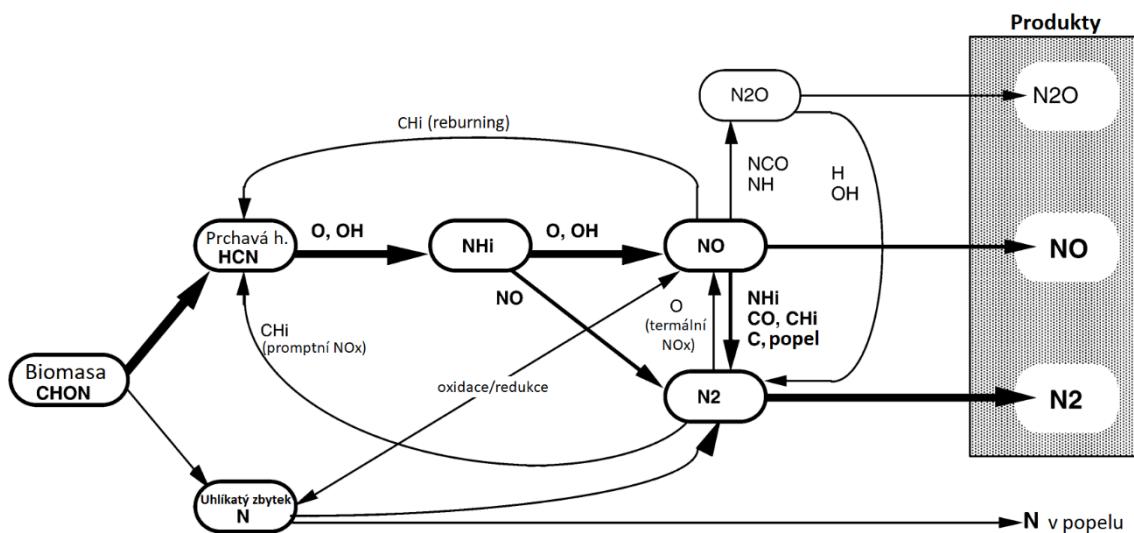
2.4 Specifika vzniku NO_x při spalování biomasy

Vzhledem k nízkým teplotám při spalování biomasy, se na rozdíl od fosilních paliv prakticky neuplatňuje termický ani promptní mechanismus. Vznikají pouze palivové NO_x oxidací dusíku obsaženého v palivu. Dusík ze spalovacího vzduchu v tomto případě nehraje roli. Oxidy dusíku se tvoří oxidací prchavé hořlaviny i uhlíkatého zbytku. Jejich tvorba se zvětšuje s rostoucím podílem dusíku v palivu, s rostoucím přebytkem vzduchu a s rostoucí teplotou spalování. Reakce probíhají do doby, než se všechny dusíkaté meziprodukty přemění na NO, NO₂, N₂O nebo N₂. Největší podíl z produkovaných NO_x tvoří NO, který se následně v atmosféře oxiduje na NO₂. Se zvyšujícím se obsahem dusíku v palivu klesá konverzní

poměr ν , jak je znázorněno na obr. 8. Proces vzniku oxidů dusíku při spalování biomasy je zobrazen na obr. 9. [3]



Obrázek 8 Konverzní poměr v závislosti na obsahu palivového dusíku různých druhů dřevní biomasy spalované v různých spalovacích zařízeních [3]



Obrázek 9 Přeměna palivového dusíku při spalování biomasy [34]

2.5 Opatření sloužící k redukci emisí NO_x

Metody, které vedou ke snížení emisí NO_x se rozdělují do dvou skupin:

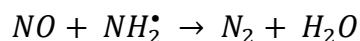
- primární opatření
- sekundární opatření

V této práci bude věnována pozornost primárním opatřením, která slouží k úpravě spalovacího procesu — vedou k nižší tvorbě znečišťujících látek. Sekundární opatření se zabývají odstraňováním již vzniklých znečišťujících látek (v případě oxidů dusíku to je tzv. denitrifikace). Sekundární opatření jsou nákladná, proto se aplikují pouze u zařízeních o velkých výkonech. Tím je zajištěna dostupnost paliva, protože lze spalovat i méně kvalitní biomasu. [3]

2.5.1 Stupňový přívod vzduchu

Toto opatření je při spalování biomasy hojně využívané. Je efektivnější ve větších spalovacích zařízeních. V menších zařízeních je aplikovatelné, ale redukce emisí je méně výrazná. Redukují se oxidy dusíku i produkty nedokonalého spalování. Princip spočívá v přívodu primárního vzduchu s nedostatkem kyslíku a následném dohoření prchavé hořlaviny v sekundární zóně s přebytkem kyslíku. [3]

Podstechiometrickým přívodem primárního vzduchu je zajištěno zplyňování. Tímto procesem je získán plyn skládající se převážně z CO, H₂, C_xH_y, H₂O, CO₂, N₂ a v menší míře z NH_i, HCN a NO. Sloučeniny NH_i a HCN jsou důležité meziprodukty palivového mechanismu (kapitola 2.3.1.3.). V prostředí s nedostatkem kyslíku reaguje NO s NH_i a vytváří se N₂ např. dle rovnice:



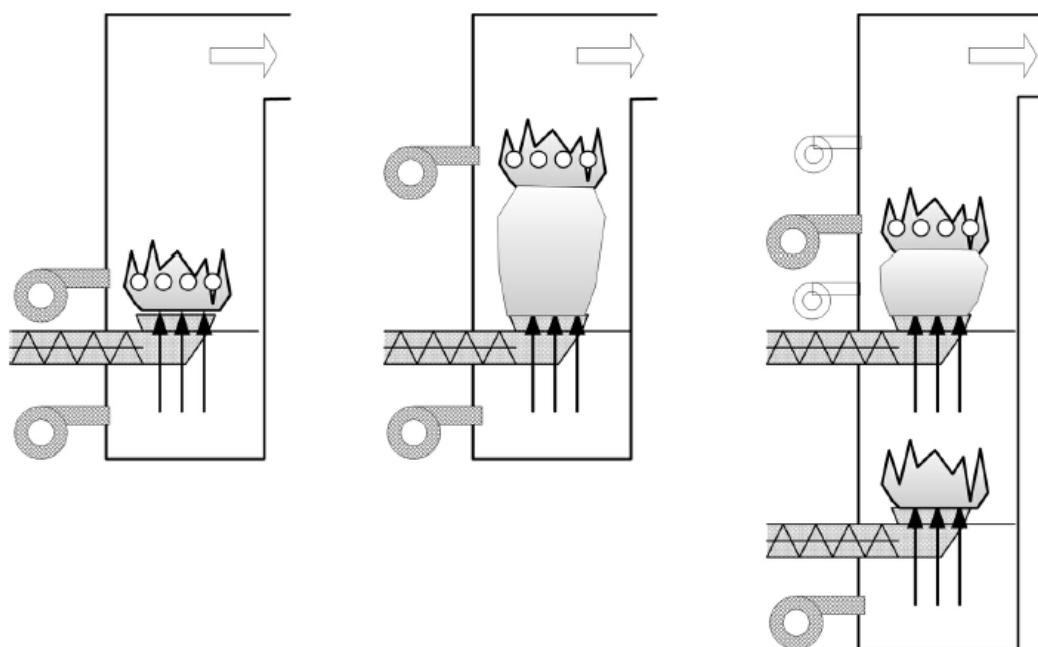
Přeměna NH_i na N₂ probíhá snáze než složitější a delší přeměna HCN na N₂. [3] [36]

V primární zóně, kde je podstechiometrické prostředí, vznikají produkty nedokonalého spalování (např. CO) a uvolňuje se prchavá hořlavina. Dohoření plynu je zajištěno ve druhé fázi přívodem sekundárního vzduchu. Aby došlo k účinnému dohoření nespálené hořlaviny, měl by být přiváděný vzduch dobře promícháván se spalinami. Tím se sníží potřebné množství přebytečného kyslíku, zvýší se teplota a sníží se potřebná doba hoření. Zvýšená teplota a přebytek kyslíku přispívá ke snížení produktů nedokonalého spalování. [3] [36]

Pro docílení maximální redukce znečišťujících může probíhat zplyňování a hoření v oddělených komorách. Celkovou redukci NO_x ovlivňuje množství kyslíku v primárním vzduchu, obsah dusíku v palivu, doba hoření a teplota. Tímto primárním opatřením lze docílit redukce NO_x o 50 až 80% u větších zařízení, u menších zařízení o 20 až 56%. [3] [36]

2.5.2 Stupňový přívod paliva

Přívod paliva je rozdělen do primární a sekundární zóny. Primární palivo je spalováno v prostředí s přebytkem kyslíku, kde vznikají NO_x palivovým mechanismem. Do vzniklých spalin je přiváděno sekundární palivo bez spalovacího vzduchu. Tím se vytvoří podstechiometrické prostředí, kde NO_x reagují s NH_i a HCN za vzniku N₂. Zároveň vznikají produkty nedokonalého spalování (např. CO). Po přívodu sekundárního paliva se utváří sloučeniny HCCO a CH_i, které reagují s oxidem dusnatým NO. Tato reakce se nazývá reburning a jejím výsledkem je opětovná tvorba HCN. V následující fázi je pomocí přívodu vzduchu vytvořeno prostředí s přebytkem kyslíku zajišťující dohoření paliva a redukci produktů nedokonalého spalování. [3] [36]



Obrázek 10 Tři způsoby spalování, zleva: konvenční spalování, stupňový přívod vzduchu, stupňový přívod paliva [3]

Jako sekundární palivo, které tvoří 10-20% z celkového množství, se používá práškové palivo, piliny, zemní plyn apod. Množství NO_x ovlivňuje doba styku paliva ve spalovací zóně,

obsah palivového dusíku, obsah prchavé hořlaviny, obsah kyslíku v redukční zóně a teplota. Stupňovým přívodem paliva lze dosáhnout stejně účinné redukce emisí jako stupňovým přívodem vzduchu. U obou metod je ideální součinitel přebytku vzduchu v redukční zóně 0,7-0,9. Stupňový přívod vzduchu a paliva je znázorněn na obr. 10. [3]

2.5.3 Recirkulace spalin

Tato metoda spočívá v mísení spalin se spalovacím vzduchem a jejich opětovném zavedení do spalovacího prostoru. Důsledkem je zvýšení koncentrace CO₂, CO, H₂O a snížení koncentrace O₂ ve spalovacím vzduchu. Nižší koncentrace O₂ snižuje teplotu a tvorbu palivových NO_x. Snížení teploty potlačuje termální mechanismus. [36]

3 Spalovací zařízení pro spalování a spoluspalování biomasy

V této kapitole budou popsána průmyslově používána spalovací zařízení. Jedná se o zařízení s výkonem nad 100 kW, která mají v současnosti zpravidla plně automatický provoz. Používají se 3 typy spalovacích zařízení:

- s rošťovým ohništěm
- s fluidním ohništěm
- s práškovým ohništěm

3.1 Rošťové spalování

V kotlích s rošťovým ohništěm se spaluje tuhé palivo v klidné vrstvě. Pro spalování biomasy je tato technologie nejvyužívanější, je dosahováno teplot 1 000-1 300 °C. V případě uhlí je dosahováno teplot 1 350-1 450 °C. [37] [38] „Funkce roštu jsou:

- a) vytvářet a udržovat vrstvu paliva požadované tloušťky a prodyšnosti při co nejmenším propadu a úletu zrn paliva
- b) zajišťovat přívod spalovacího vzduchu do jednotlivých míst plochy roštu tak, aby spalování probíhalo s optimálním součinitelem přebytku vzduchu α_0
- c) umožňovat postupné vysoušení, zahrátí na zápalnou teplotu, hoření a dokonalé vyhoření všech zrn paliva
- d) shromažďovat, popř. zajišťovat odvod tuhých zbytků po spalování
- e) regulovat tepelný výkon podle požadovaného výkonu kotle.“ [4]

Roštů existuje více druhů, rozdělují se do tří kategorií na, rošty s nehybnou vrstvou paliva, s občasným promícháváním paliva a na rošty s trvalým přemísťováním paliva. Každý rošt má jiná specifika. Je proto potřeba vybrat rošt, který je vhodný pro dané palivo. Jako palivo lze používat biomasu s větším obsahem vlhkosti, s různě velkými částicemi a s větším obsahem popela. Bez problémů je možné spalovat směs různých druhů dřev. Směs paliv s různými vlastnostmi (dřevo a sláma nebo tráva a obilí) lze spalovat pouze ve speciálních kotlích (s vibračními a rotačními rošty), které zabezpečí homogenní směs po celém roštu. Nevhodné palivo je takové, které má příliš nízký obsah vlhkosti a nízkou teplotu tavení popela. [3] [4] [37]

Fáze, které probíhají na roštu jsou sušení, zplyňování a spalování uhlíkatého zbytku. V zařízeních s pevným roštem tyto fáze probíhají v horizontálních vrstvách. V kotlích s pohyblivým roštem probíhají podélně na roštu. Primární vzduch je přiváděn roštem, sekundární vzduch je přiváděn do dohořívacího prostoru nad roštem. [3][4]

3.2 Fluidní kotle

Ve fluidním kotli se spaluje palivo upravené na menší částice, které se přivádí do inertního materiálu. Funkcí inertního materiálu je udržovat nízkou teplotu a rovnoměrné teplotní pole. Tvořen může být křemičitým pískem, olivínem, keramzitem nebo uhelným popelem. Spalovací vzduch se přivádí zespod. Jeho proudem a proudem vznikajících spalin je palivo nadnášeno a vytváří se tzv. fluidní vrstva, která má podobné vlastnosti jako kapalina:

- „nedrží sypný úhel“
- na stěny ohniště působí hydrostatickým tlakem
- lze ji vypouštět, jako kapalinu
- částice se v ní intenzivně promíchávají“ [4]

Promíchávání fluidní vrstvy má příznivý vliv na vyrovnávání teplotního pole, přenos tepla a hmoty a zachycování síry. Do spodní části ohniště je přiváděno nadrcené palivo společně s aditivy, která zajišťují odsíření (CaO, MgO, CaCO₃, MgCO₃) a stabilní fluidní vrstvu (např. písek). Teploty při fluidním spalování se pohybují v rozmezí 650 až 900 °C. Teplota nesmí přesáhnout teplotu měknutí popelovin. Tuhé zbytky by spékáním vytvářely velké částice, které by nefluidovaly a musely by se odvádět mechanicky. Fluidní spalování představuje řadu výhod:

- palivo pobývá v ohništi delší dobu
- díky nižším teplotám se tvoří menší množství oxidů dusíku
- dosahuje se vysoké účinnosti spalování — přes 90%
- vzniká málo spalin díky malému množství přebytečného vzduchu
- přidáním vápence nebo dolomitu lze odsířovat přímo v ohništi
- je možné spalovat palivové směsi a méně hodnotná paliva

Nevýhodami jsou nároky na rozměry paliva, dlouhá doba, po kterou se fluidní kotel uvádí do provozu, a vyšší provozní náklady, protože pro zajištění rovnoměrné fluidace je třeba překonat velkou tlakovou ztrátu fluidní vrstvy. [3] [4] [37] [39]

Ke spalování biomasy se využívají dva druhy fluidní vrstvy:

- a) Bublinkující – je vhodná při výkonech do 30 MW. Vytváří se vrstva vysoká 0,5 až 1,5 m se stacionární hladinou. Teploty se pohybují v rozmezí 650 až 850 °C. Vznikající popílek a přivedená zrna paliva zaujímají ve fluidní vrstvě rovnovážnou polohu, která je dána jejich hmotností a kolem které se v určité oblasti pohybují. Těžká zrna jsou vespod vrstvy, odhoříváním se postupně zmenšují a pohybují se vzhůru. V horní části ohniště je odváděn popel pomocí přepadových otvorů nebo trubek. Pokud jsou zrna paliva příliš malá, opustí prostor vrstvy společně se spalinami. Taková zrna se mohou znova zavést do ohniště. Spalovací vzduch se rozděluje na primární a sekundární. Primární je přiváděn do spod ohniště rychlostí $1\text{-}2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, kde zajišťuje fluidaci. V případě, že vzduchu pro fluidaci je potřeba menší množství než spalovacího vzduchu, je dohoření paliva zabezpečeno přívodem sekundárního vzduchu v horní části vrstvy nebo nad ní. V opačném případě, kdy množství spalovacího vzduchu nestačí k vytvoření fluidní vrstvy, jsou společně s primárním vzduchem přiváděny recirkulované spaliny.
- b) Cirkulující – je vhodná při výkonech nad 30 MW. Dosahuje se teplot 750 až 900 °C. Stacionární hladina je potlačena, fluidní vrstva zaplňuje celou výšku kotle a cirkuluje ze spalovací komory do cyklonu, kde se odličují prachové částice, a přes sifon se vrací zpět do ohniště. Primární vzduch se přivádí pod rošt, sekundární je přiváděn nad rošt. [3] [37]

3.3 Práškové kotle

Používají se na spalování paliva upraveného na malé částice, které jsou do kotle dopravovány pneumaticky pomocí primárního vzduchu. Palivo je spalováno v letu. Vlhkost by neměla překročit 20%. Velký měrný povrch paliva způsobuje intenzivnější a mnohem rychlejší spalování než spalování na roštu. Zplyňování a hoření probíhá vlivem malých částic paliva současně. Práškové kotle jsou buď granulační (tuhé zbytky jsou odváděny v podobě škváry) nebo výtavné (tuhé zbytky přechází do tekutého stavu a jsou odváděny jako struska). Nevýhodou jsou vysoké náklady na rozměrovou úpravu paliva a vznik většího množství popílku vlivem malých částic paliva. [3] [4]

Použití práškových kotlů ke spalování biomasy je problematické, protože biomasu je obtížné upravit na dostatečně malé rozměry. Z tohoto důvodu se používají spíše speciální kotle menších výkonů kombinující roštové spalování a práškový hořák. Práškovou frakci tvoří odpadní biomasa, kterou již není nutné rozměrově upravovat — např. piliny a hobliny o rozměrech maximálně 10-20 mm. [3] [38]

3.4 Spalovací zařízení pro spoluspalování biomasy

Pojem spoluspalování představuje společné spalování biomasy a fosilních paliv v kotlích konstruovaných pro fosilní paliva. Je to možný způsob, jak využít obnovitelné zdroje bez vynaložení vysoké investice na speciální spalovací zařízení pro biomasu. Podíl biomasy v palivu se přizpůsobuje typu kotle. V elektrárnách tvoří v práškových kotlích biomasa 0 až 20% paliva, ve fluidních kotlích 80 až 100%. Nejvíce využívané jsou práškové kotle a kotle s cirkulující fluidní vrstvou. Méně využívané jsou kotle roštové a s bublinkující fluidní vrstvou. Rozlišujeme tři technologie využívané pro spoluspalování:

- a) přímé – biomasa a uhlí se spalují ve stejném topeništi
- b) nepřímé – biomasa je nejprve zplyňována ve speciálním zařízení, uvolněné hořlavé plyny jsou následně spalovány v uhelném kotli
- c) paralelní – biomasa a uhlí jsou spalovány odděleně ve dvou kotlích. Získaná pára se přivádí do stávajícího okruhu páry [3] [40]

4 Experimentální část

4.1 Cíl experimentu

- a) Ověřit vliv přebytku vzduchu na tvorbu NO_x.
- b) Ověřit vliv teploty fluidní vrstvy na tvorbu NO_x.
- c) Ověřit účinnost redukce NO_x pomocí stupňového přívodu spalovacího vzduchu.

4.2 Popis experimentu

Experiment byl proveden v laboratoři Ústavu energetiky na kotli s bublinkující fluidní vrstvou, kterou tvořil keramzit o hmotnosti 1,5 kg. Výkon zařízení je přibližně 30 kW. K jeho řízení a ke sběru dat je využíváno prostředí LabVIEW. Jako palivo byly použity dřevní pelety s výhřevností $Q_s \leq 17,4 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ a obsahem vody $W \leq 8\%$. Pelety byly do kotle dopravovány kontinuálně pomocí šnekového dopravníku. Účelem bylo změřit množství emisí NO_x v závislosti na parametrech spalovacího procesu, konkrétně na přebytku spalovacího vzduchu a teplotě fluidní vrstvy. Ty byly v zařízení regulovány pomocí průtoku primárního vzduchu a recirkulovaných spalin. Měření, během kterých byla všechna měřená data ukládána po dvou sekundách, probíhala 10 až 20 min.

Množství kyslíku v suchých spalinách bylo kontinuálně měřeno pomocí paramagnetického analyzátoru. Objemová koncentrace NO_x pak byla měřena po oxidaci NO na NO₂ pomocí NDIR analyzátoru v jednotkách ppm („parts per million“). Stejnou metodou byla měřena i objemová koncentrace CO. Teplota byla měřena těsně nad fluidní vrstvou pomocí termočlánku.

4.3 Naměřené hodnoty

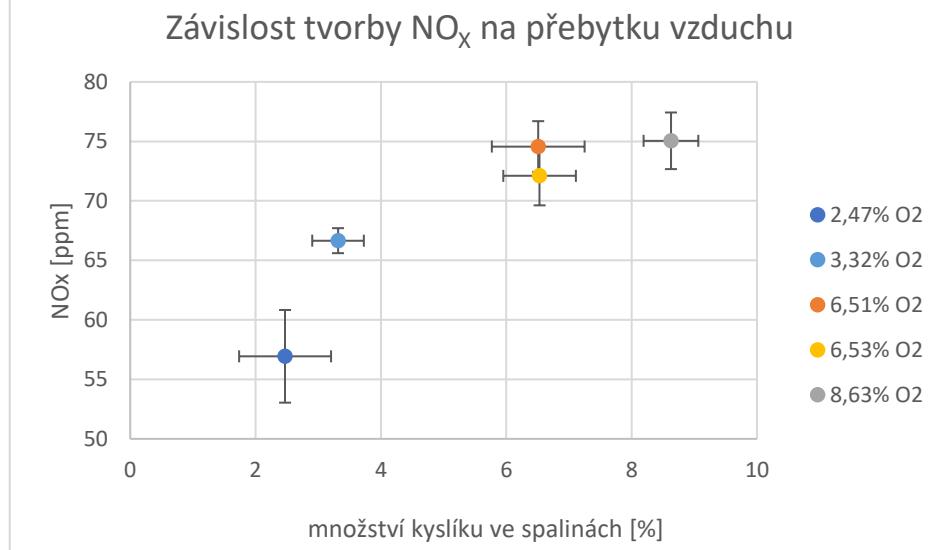
Z naměřených dat byl pro každý měřený stav vyhodnocen medián a směrodatná odchylka. Množství NO_x a CO bylo přepočteno na referenční obsah kyslíku 6 % dle [31]:

$$[NO_x]_{ref} = [NO_x]_{měř} \cdot \frac{21 - [O_2]_{ref}}{21 - [O_2]_{měř}} \quad (5)$$

$$[CO]_{ref} = [CO]_{měř} \cdot \frac{21 - [O_2]_{ref}}{21 - [O_2]_{měř}} \quad (6)$$

Tabulka 10 Naměřené hodnoty k vyhodnocení závislosti tvorby NO_x na přebytku vzduchu

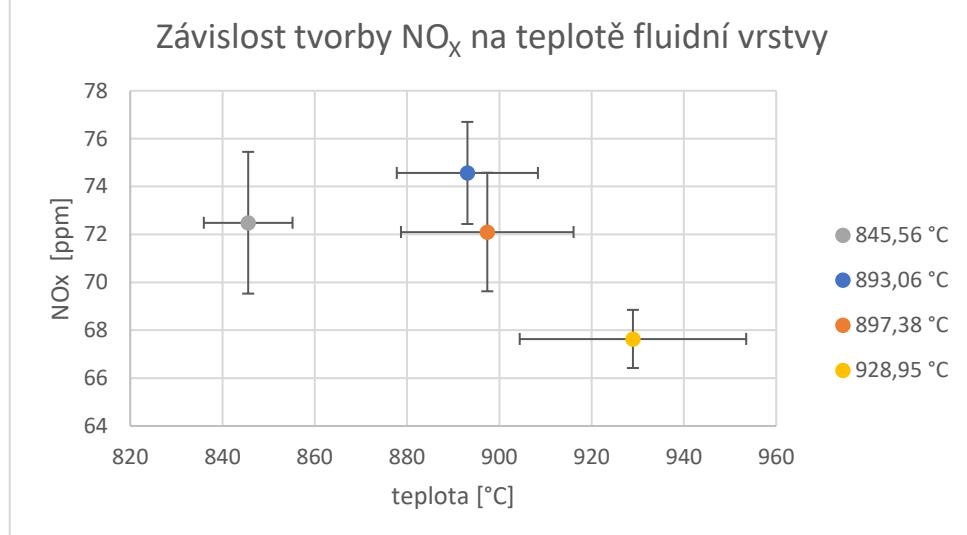
O ₂ [%]	NO _x [ppm]	Teplota [°C]
2,5	57	897
3,3	67	890
6,5	75	893
6,5	72	897
8,6	75	890



Obrázek 11 Množství oxidů dusíku v závislosti na množství kyslíku ve spalinách včetně směrodatných odchylek

Tabulka 11 Naměřené hodnoty k vyhodnocení závislosti tvorby NO_x na teplotě

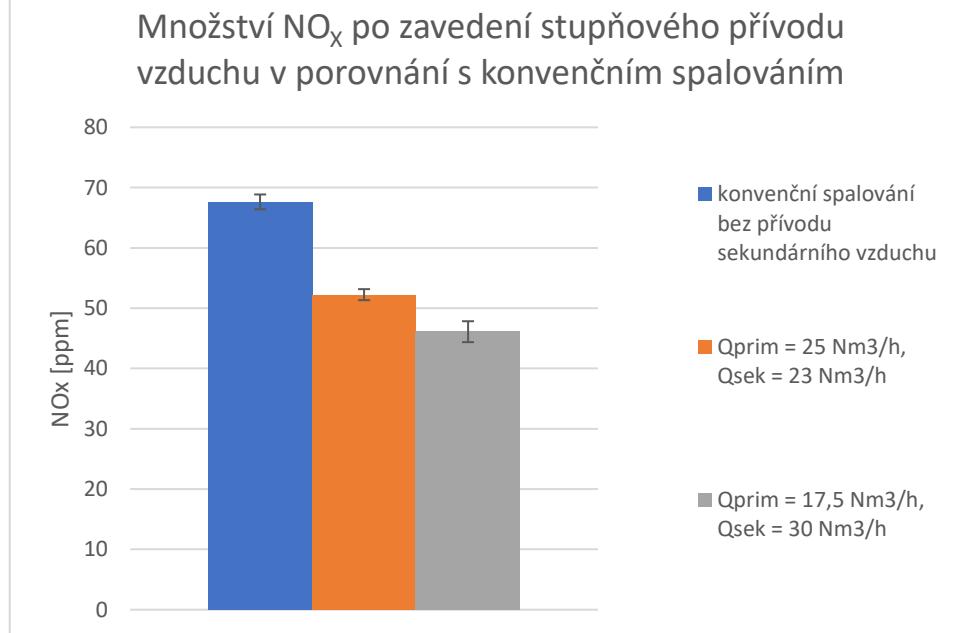
Teplota [°C]	NO _x [ppm]	O ₂ [%]
846	72	6,1
893	75	6,5
897	72	6,5
929	68	5,8



Obrázek 12 Množství oxidů dusíku v závislosti na teplotě včetně směrodatných odchylek

Tabulka 12 Naměřené hodnoty k vyhodnocení účinnosti redukce NOx pomocí stupňového přívodu vzduchu

Teplota [°C]	O ₂ [%]	NO _x [ppm]	CO [ppm]
929	5,8	68	37
921	6,1	52	93
901	5,4	46	70

Obrázek 13 Vliv stupňového přívodu vzduchu na množství oxidů dusíku, NO_x vyneseny včetně směrodatných odchylek

4.4 Zhodnocení experimentu

Během měření bylo dosahováno teplot, při kterých se z většiny uplatňuje pouze palivový mechanismus. Palivové NO_x jsou závislé na obsahu dusíku v palivu, na množství kyslíku ve spalovacím vzduchu a na teplotě. V tomto případě byla spalována dřevní biomasa, která obsahuje málo dusíku. Při spalování nedřevní biomasy nebo uhlí by se dalo očekávat větší množství emisí NO_x.

Dle očekávání, s rostoucím obsahem kyslíku vznikalo více NO_x pravděpodobně díky tomu, že vyšší parciální tlak kyslíku v ohništi podporuje oxidaci palivového dusíku a prekurzorů tvorby NO_x.

Závislost rostoucího množství NO_x s rostoucí teplotou se nepotvrnila. Lze si to vysvětlit tím, že tato závislost není tak výrazná jako závislost na množství kyslíku. Pokles emisí během stavu s teplotou 929 °C nastal pravděpodobně právě kvůli menšímu obsahu kyslíku ve srovnání s ostatními třemi stavami, ačkoli byla snaha udržet hodnotu kyslíku u všech čtyř stavů na 6%.

Vliv stupňového přívodu vzduchu byl porovnán s konvenčním spalováním bez přívodu sekundárního vzduchu s teplotou fluidní vrstvy 929 °C a obsahem 5,7% O₂ ve spalinách (tabulka 12), což odpovídá součiniteli přebytku vzduchu 1,38. Díky vysoké teplotě a dostatku kyslíku v primárním vzduchu byly zaznamenány malé hodnoty oxidu uhelnatého — 37 ppm. Po zavedení stupňového přívodu vzduchu s průtokem primárního vzduchu $Q_{prim} = 25 \text{ Nm}^3 \cdot h^{-1}$ a s průtokem sekundárního vzduchu $Q_{sek} = 23 \text{ Nm}^3 \cdot h^{-1}$ klesly emise NO_x o 22,7% a zároveň emise oxidu uhelnatého vzrostly vlivem podstechiometrického prostředí v primární zóně na hodnotu 93 ppm. Následným snížením průtoku primárního vzduchu na hodnotu $Q_{prim} = 17,5 \text{ Nm}^3 \cdot h^{-1}$ a zvýšením průtoku sekundárního vzduchu na hodnotu $Q_{sek} = 30 \text{ Nm}^3 \cdot h^{-1}$ bylo docíleno snížení emisí NO_x o 31,8% oproti stavu bez stupňového přívodu. Ve srovnání s předchozím stavem klesly emise CO na hodnotu 70 ppm a to pravděpodobně díky většímu přebytku kyslíku a větší teplotě v sekundární zóně.

5 Závěr

Byla zjištěno, že palivové vlastnosti se u různých druhů biomasy značně liší. Aby spalování neprobíhalo s nízkou účinností a vysokou produkcí emisí, je třeba palivové vlastnosti znát. Nejkvalitnějším palivem je dřevní biomasa, která obsahuje nejméně prvků tvořících během spalování znečišťující látky a má vysokou teplotu tavení popela.

Palivové vlastnosti biomasy byly porovnány s palivovými vlastnostmi uhlí. Biomasa má menší výhřevnost, větší obsah prchavé hořlaviny a obecně větší obsah vody. Kvůli velké vlhkosti se musí často přistoupit k sušení.

V práci byly popsány mechanismy vzniku NO_x — palivový, termální a promptní. Při spalování biomasy se obecně uplatňuje z většiny pouze palivový mechanismus, při němž závisí tvorba NO_x na obsahu dusíku v palivu, na množství kyslíku ve spalovacím vzduchu a v menší míře na teplotě. Tyto závislosti byly ověřeny experimentálně. Primární opatření, která se využívají k redukci tvorby NO_x, jsou stupňový přívod vzduchu, stupňový přívod paliva a recirkulace spalin.

Při snaze redukovat NO_x může docházet k větší tvorbě produktů nedokonalého spalování. To bylo ověřeno v experimentální části, kdy bylo po zavedení stupňového přívodu vzduchu zaznamenáno větší množství emisí oxidu uhelnatého. Během experimentu bylo pomocí stupňovitého přívodu spalovacího vzduchu dosaženo 31,8%-ní účinnosti redukce NO_x oproti výchozímu stavu, kdy byl veškerý spalovací vzduch přiváděn pouze v primární směsi. To ukazuje, že i přes nízkou výchozí koncentraci NO_x ve spalinách může být stupňovitý přívod vzduchu jednoduchým a efektivním opatřením ke snižování emisí oxidů dusíku do ovzduší.

Bibliografie

- [1] BÄUMELT, Vít. Grafická ročenka 2016: oxidy dusíku. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. 2017 [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/IV3_NOx_CZ.htm
- [2] HRUŠKA, Jakub a Jiří KOPÁČEK. Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy: emise a depozice okyselujících sloučenin. *Živa* [online]. b.r., **2009**(2), 93-96 [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: <http://ziva.avcr.cz/files/ziva/pdf/ucinky-kyseleho-deste-na-lesni-a-vodni-ekosystemy-1.pdf>
- [3] VAN LOO, Sjaak., ed. a Jaap. KOPPEJAN, ed. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. Sterling, VA: Earthscan, 2008. ISBN 978-1-84407-249-1.
- [4] ČERNÝ, Václav. *Spalovací zařízení a výměníky tepla*. Praha: Ediční středisko ČVUT, 1986.
- [5] JELEMENSKÝ, Ľudovít, Lukáš GAŠPAROVIČ a Josef MARKOŠ. Energetické využitie rastlinnej biomasy 1 – Chemické zloženie a technológie. *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/energeticke-vyuzitie-rastlinnej-biomasy-1-chemicke-zlozenie-a-technologie>
- [6] HORÁK, Jiří a Petr KUBESA. O spalování tuhých paliv v lokálních topeništích (1). *TZB-info* [online]. VŠB, TU Ostrava, 2012 [cit. 2018-02-16]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/8618-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-1>
- [7] DLOUHÝ, Tomáš. *Výpočty kotlů a spalinových výměníků*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999. ISBN 80-010-2035-5.
- [8] LEE, Sunggyu. a Yatish SHAH. *Biofuels and bioenergy: processes and technologies*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4200-8955-4.
- [9] MURTINGER, Karel a Jiří BERANOVSKÝ. *Energie z biomasy*. 2., aktualiz. vyd. Brno: ERA, 2008. 21. století. ISBN 978-80-7366-115-1.

- [10] KRÁTKÝ, Lukáš a Tomáš JIROUT. *Moderní trendy předúprav biomasy: pro intenzifikaci výroby biopaliv druhé generace*. 1. vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2015. ISBN 978-80-01-05720-9.
- [11] ANDRLOVÁ, Kateřina. *Optimalizace produkce bioethanolu s využitím zymomanas mobilis* [online]. Brno, 2013 [cit. 2018-03-21]. Dostupné z:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=62971.
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Libor Babák.
- [12] PETŘÍKOVÁ, Pavla a Miroslav PUNČOCHÁŘ. Biomasa – alternativní palivo z hlediska chemického složení. *Biom.cz* [online]. 2007 [cit. 2018-02-16]. Dostupné z:
<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-alternativni-palivo-z-hlediska-chemickeho-slozeni>
- [13] PETRLÍK, Jindřich a Petr VÁLEK. Dioxiny (PCDD/PCDF). *Arnika.org* [online]. b.r. [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <http://arnika.org/dioxiny-pcdd-pcdf>
- [14] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONICNY a Pavel JANÁSEK. *Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy* [online]. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická universita Ostrava, 2006 [cit. 2018-02-16]. ISBN 80-248-1207-X. Dostupné z:
<http://www.biomasa-info.cz/cs/doc/bio.pdf>
- [15] JANDAČKA, Jozef a Milan MACHO. *Biomasa ako zdroj energie* [online]. 1. vyd. Žilina: Georg, 2007 [cit. 2018-02-16]. ISBN 978-80-969161-4-6. Dostupné z:
<http://www.biomasa-info.sk/docs/PriruckaBiomasaZdrojEnergie.pdf>
- [16] OCHECOVÁ, Pavla. Popel z biomasy – významný zdroj živin. *Biom.cz* [online]. 2015 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/popel-z-biomasy-vyznamny-zdroj-zivin>
- [17] MOSKALÍK, Jiří, Marek BALÁŠ, Martin LISÝ a Jan BOGDÁLEK. *Tavení popele z biomasy: Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy IX“*. VUT v Brně, b.r. ISBN 978-80-214-3803-3.
- [18] MALAŤÁK, Jan a Petr VACULÍK. *Biomasa pro výrobu energie*. Vyd. 1. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2008. ISBN 978-80-213-1810-6.

- [19] PETRÁNEK, Jan a Jaroslav SYNEK. Uhlí. *Geologická enciklopedie* [online]. b.r. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?uhli>
- [20] Typy uhlí. *OKD* [online]. b.r. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: <https://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/uhli-tradicni-zdroj-energie/typy-uhli>
- [21] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1993. ISBN 80-707-8197-1.
- [22] SIMANOV, Vladimír. *Energetické využívání dříví: Možné způsoby energetického využívání těžebního odpadu a dalších opomíjených zdrojů dříví*. 2. vydání. Olomouc: TERRAPOLIS, 1995.
- [23] Oxidy dusíku (NOx/NO2). *Integrovaný registr znečišťování* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/79>
- [24] Snižování emisí NOx. *SKUPINA ČEZ* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [25] HAVEL, Milan, Vít VEBR a Petr VÁLEK. Oxidy dusíku. *Arnika* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <http://arnika.org/oxidy-dusiku>
- [26] HEMERKA, Jiří a František HRDLIČKA. Emise z kotelen a ochrana ovzduší (I). *TZB-info* [online]. 2004 [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/2294-emise-z-kotelen-a-ochrana-ovzdusi-i>
- [27] Přízemní ozón a fotochemický smog. *Vítejte na Zemi* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=prizemni_ozon_a_fotochemicky_smog&site=doprava
- [28] Emise oxidů dusíku u spalovacích procesů a možnosti jejich snižování: *Sborník*. 1. vyd. Brno: Dům techniky ČSVTS, 1990. ISBN 80-020-0117-6.

- [29] Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištěování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 2012. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415#prilohy>
- [30] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0517-X.
- [31] IBLER, Zdeněk. *Technický průvodce energetika*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2002. ISBN 80-730-0026-1.
- [32] HORBAJ, Peter. Vznik oxidov dusíka a ich vplyv na rozpad ozónovej vrstvy. *Chemické listy* [online]. 1997, (91), 833-839 [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_10_833-839.pdf
- [33] BALÁŠ, Marek a Hugo ŠEN. *Negativní vlivy energetického využití biomasy - emise: Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy V“*. VUT v Brně, 2003. ISBN 80-214-3310-8.
- [34] NUSSBAUMER, Thomas. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels* [online]. b.r., 2003(17), 1510-1521 [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/a27a/2b6c47a47c89a269dd6632c9325df532159d.pdf>
- [35] TSUPARI, Eemeli, Sivi MONNI, Kauko TORMONEN, Tuula PELLIKKA a Sanna SYRI. Estimation of annual CH₄ and N₂O emissions from fluidised bed combustion: an advanced measurement-based method and its application to Finland. *VTT Technical Research Centre of Finland Ltd* [online]. 2007 [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2007/JGGC_2007_1.pdf
- [36] MLADENOVIC, Milica, Milijana PAPRIKA a Ana MIRANKOVIC. Denitrification techniques for biomass combustion. *Science Direct* [online]. 2018 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117314156>
- [37] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle – 2. část. *TZB-info* [online]. 2012 [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>

- [38] JANEBA, Břetislav a Jan HRDLIČKA. Možnosti použití výparníků typu La Mont u kotlů spalujících biomasu. *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-pouziti-vyparniku-typu-la-mont-u-kotlu-spalujicich-biomasu>
- [39] SKOPEC, Pavel, Jiří ŠTEFANICA a Jan HRDLIČKA. *Výběr inertních materiálů pro fluidní spalování biomasy: Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy XII“.* VUT v Brně, 2012. ISBN 978-80-214-4685-4.
- [40] JAKUBES, Jaroslav. Spoluspalování biomasy s fosilními palivy – od výzkumu k praktickému využití. *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2018-04-22]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/spoluspalovani-biomasy-s-fosilnimi-palivy-od-vyzkumu-k-praktickemu-vyuziti>