

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2019

**MICHAELA
PEŠKOVÁ**



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pešková** Jméno: **Michaela** Osobní číslo: **459449**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací 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 redukci 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: **16.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **05.06.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2020**

Ing. Matěj Vodička
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, Dr.Sc.
podpis děkanky

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.

24.4.2019

Datum převzetí zadání

Podpis studentky

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Matěje Vodičky, a to výhradně s použitím zdrojů uvedených v seznamu.

V Praze dne

.....

Michaela Pešková

Anotační list

Jméno autora:	Michaela Pešková
Název BP:	Emise NO _x při spalování biomasy
Anglický název:	NO _x emission in combustion of biomass
Akademický rok:	2018/2019
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky/Bez oboru
Vedoucí DP:	Ing. Matěj Vodička
Konzultant:	
Bibliografické údaje:	Počet stran: 47 Počet obrázků: 6 Počet tabulek: 11 Počet příloh: 0
Klíčová slova:	Biomasa, emise, oxidy dusíku, palivové vlastnosti, spalování
Keyword:	Biomass, emission, nitrogen oxides, fuel properties, combustion
Anotace:	Tato práce se zabývá palivovými vlastnostmi biomasy a oxidy dusíku, které vznikají při jejím spalování. Oxidy dusíku jsou plynné znečišťující látky, které mohou mít velký negativní vliv na lidské zdraví a životní prostředí. Z důvodu jejich škodlivosti jsou pro ně národní legislativou určeny maximální emisní limity. Dále jsou uvedeny příklady opatření pro jejich redukcí. Součástí této práce je experimentální ověření tvorby NO _x při spalování biomasy v ohništi s bublinkovou fluidní vrstvou.
Abstract:	This work deals with fuel properties of biomass and with nitrogen oxides, which are formed in its combustion. Nitrogen oxides are gaseous pollutants and they may have negative influence on human health and the environment. The emissions of nitrogen oxides from stationary sources are restricted in the national legislation. Then, the measures for the reduction of nitrogen oxides are described in this thesis. Part of this work is experimental verification of the formation of NO _x in combustion of biomass in a bubbling fluidized bed

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala panu Ing. Matěji Vodičkovi za odborné vedení této bakalářské práce, za ochotu, vstřícnost a věnovaný čas.

Obsah

Seznam použitých symbolů, indexů a zkratk.....	8
Úvod.....	10
1 Biomasa	11
1.1 Rozdělení energeticky využitelné biomasy	11
1.1.1 Biomasa vhodná pro pěstování k energetickým účelům	11
1.1.2 Rozdělení biomasy podle jejích vlastností	12
1.2 Složení rostlinné biomasy	13
1.2.1 Celulóza	13
1.2.2 Hemicelulózy	14
1.2.3 Lignin	14
1.2.4 Oleje	14
1.2.5 Pryskyřice	15
1.2.6 Škrob.....	15
2 Biomasa jako palivo.....	16
2.1 Obecně.....	16
2.2 Vlastnosti	17
2.2.1 Vlhkost.....	17
2.2.2 Výhřevnost	19
2.2.3 Hořlavina	20
2.2.4 Obsah popela	22
2.3 Způsoby využití biomas k energetickým účelům.....	24
3 Emise NO _x	26
3.1 Oxidy dusíku	27
3.2 Oxid dusičitý	30
3.3 Oxid dusnatý.....	31

3.3.1	Termický NO	31
3.3.2	Palivový NO	32
3.3.3	Promptní NO	32
3.4	Legislativa	33
3.4.1	Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším	33
3.4.2	Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW	34
3.5	Opatření k redukcí emisí NO _x	35
3.5.1	Primární opatření	35
3.5.2	Sekundární opatření	36
4	Experiment	37
4.1	Cíle	38
4.2	Princip a schéma měření	38
4.3	Průběh měření a výsledky	39
4.4	Závěr	41
5	Závěr	42
	Seznam zdrojů	43
	Seznam obrázků	47
	Seznam tabulek	47

Seznam použitých symbolů, indexů a zkratek

Symbols

C_{N_2}	Koncentrace dusíku	[%]
C_{O_2}	Koncentrace kyslíku	[%]
C_m^X	Hmotnostní koncentrace	[mg · Nm ⁻³]
C_V^X	Objemová koncentrace	[ppm]
H_1	Počáteční hmotnost původního nevysušeného vzorku	[kg]
H_2	Hmotnost suchého vzorku	[kg]
H_u	Skutečná výhřevnost	[MJ · kg ⁻¹]
H_{uwf}	Výhřevnost sušiny	[MJ · kg ⁻¹]
k_1	Konstanta	[s ⁻¹]
k_2	Konstanta	[K]
M_x	Molární hmotnost	[g · mol ⁻¹]
O_{2means}	Obsah kyslíku při měření	[%]
O_{2means}	Obsah kyslíku při měření	[%]
p_{ref}	Referenční tlak	[kPa]
r	Teplo potřebné k odpaření 1 kg vody	[MJ]
R	Objemová konstanta	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
t	Doba reakce	[s]
T	Teplota	[K]
t_a	Teplota měknutí	[°C]
t_b	Teplota tání	[°C]
t_c	Teplota tečení	[°C]
t_s	Teplota sintrace	[°C]
T_{ref}	Referenční teplota	[K]
v	Konverzní poměr	
w	Obsah vody	[%]
W	Obsah vody používaný v energetice	[%]
W_d	Obsah vody používaný v dřevozpracujícím průmyslu	[%]

Horní index

daf Dry ash free

Zkratka

NDIR Nondispersive Infrared

TZL Tuhé znečišťující látky

Úvod

Biomasa v současné době ve světové energetice nabývá opět na významu. Stále více konkuruje fosilním palivům, protože je šetrnější k životnímu prostředí. I přesto při jejím spalování vznikají emise škodlivých látek, mezi nimiž mají po oxidu uhelnatém největší zastoupení oxidy dusíku. Vznik a množství emisí oxidů dusíku závisí na použitém typu paliva, na teplotě při spalování a obsahu kyslíku. Hlavním cílem této práce je zpracovat vlastnosti oxidů dusíku a opatření, která slouží k redukci jejich emisí. [1][10]

První část je zaměřena na biomasu, která je vhodná pro energetické využití. Z této kategorie je nejvýznamnější rostlinná biomasa, proto následně uvádí složení rostlinné biomasy.

Fyzikální a chemické vlastnosti biomasy jsou určující při jejím spalování. Jedná se zejména o obsah vody, který je u biomasy oproti ostatním palivům často vysoký a proměnlivý. Dále výhřevností, složením hořlaviny a popelem, které výrazně ovlivňují vznikající emise při jejím spalování.

Největší část je věnována zpracování oxidů dusíku. Zabývá se jejich vlastnostmi, mechanismy jejich vzniku, jejich vlivem na lidské zdraví a životní prostředí. Protože jsou to škodlivé látky, jejich emise jsou omezené limitními hodnotami, které u nás určuje legislativa České republiky. Jsou používána různá zařízení, která mají jejich vznik omezit.

Poslední část prezentuje výsledky experimentu, jehož cílem bylo ověřit tvorbu NO_x při spalování biomasy v ohništi s bublinkující fluidní vrstvou a určit závislost tvorby CO a NO_x na teplotě fluidní vrstvy a na koncentraci kyslíku.

1 Biomasa

Obecně je biomasa definována jako všechna hmota, která má organický původ. Jsou to těla všech organismů účastnící se koloběhu živin v biosféře – živočichů, rostlin, bakterií, hub a sinic. Zahrnuje dřevní biomasu (dendromasu), rostlinnou biomasu (fytomasu) a biomasu živočišného původu (zoomasu). [1][2]

Definice biomasy dle zákona č. 165/2012 Sb. je „*biologicky rozložitelná část produktů, odpadů a zbytků biologického původu z provozování zemědělství a hospodaření v lesích a souvisejících průmyslových odvětvích, zemědělské produkty pěstované pro energetické účely a biologicky rozložitelná část průmyslového a komunálního odpadu*“. [3]

1.1 Rozdělení energeticky využitelné biomasy

Biomasu můžeme dělit dle různých kritérií, kdy nejzákladnějším dělením je způsob vzniku samotné biomasy. Další možností je rozdělit biomasu podle vlastností, které ovlivňují způsob jejího zpracování. [1]

1.1.1 Biomasa vhodná pro pěstování k energetickým účelům

Zde se jedná o biomasu, která je od začátku cíleně pěstovaná jako energetická surovina a jejím hlavním účelem je další zpracování na využitelnou energii. Výhodami těchto rostlin jsou krátké vegetační období, snadná výsadba a možnost dalšího neenergetického využití. Tyto rostliny musí být hospodárné i z hlediska využití biomasy, tzn. musí mít vysoký energetický výnos, vysoký výnos suché hmoty, velkou výhřevnost a nízký obsah vody. [4]

Do této kategorie patří dřeviny a byliny. Dřeviny se označují jako dendromasa, do které můžeme zahrnout různé typy stromů a keřů, ale také odpady z dřevozpracujícího průmyslu, například hobliny a piliny. Byliny označujeme jako fytomasu, která zahrnuje veškeré organické látky rostlinného původu, které se vytvářejí v přírodě na základě fotosyntézy. Obecně se jedná o rostliny nepokryté zdřevnatělou kůrou na povrchu. [5]

Dřeviny, které se pěstují pro energetické účely, jsou rychle rostoucí dřeviny. Do této skupiny můžeme zařadit topoly, vrby a olše. Hlavní výhodou těchto dřevin je rychlý přírůstek hmoty za krátkou časovou jednotku.

Z bylin se pak jedná hlavně o olejnaté rostliny, energetické byliny a traviny, obiloviny a škrobovo – cukernaté plodiny. Nejznámějšími představiteli jsou řepka olejná, ozdobnice čínská (sloní tráva), konopí seté, kostřava rákosovitá, ovsík vyvýšený či krmný šťovík. [1][6]

Odpadní biomasa vzniká jako vedlejší produkt zemědělského a zpracovatelského průmyslu. Podobně jako výše uvedená kategorie se i odpadní biomasa dělí podle způsobu vzniku. Můžeme ji rozdělit na biomasu ze zemědělské výroby, zpracovatelské výroby a z biologicky rozložitelného odpadu. U zemědělské výroby rozlišujeme rostlinné a organické zbytky. Mezi rostlinné zbytky řadíme slámu, odpady ze sadů a zbytky ze sklizně obilovin. Organickými zbytky jsou zvířecí exkrementy, hnůj, močůvka a kejda. [1]

Organické a rostlinné zbytky ze zpracovatelského průmyslu oproti zemědělské výrobě vznikají až při samotném zpracování surovin v jednotlivých továrnách (mlékárenský a potravinářský průmysl). Jsou to například rostlinné obaly olejnatých semen a tuky. [7]

V rámci zpracovatelského průmyslu dále vznikají odpady při těžbě a zpracování dřeva, mohou to být větve, kůry nebo pařezy.

Biologicky rozložitelný odpad může být komunálního a průmyslového původu. Tím můžeme rozumět hlavně zbytky potravin, odpady z jatek a odpadní materiál při výrobě papíru nebo cukru a mouky.

Dále také vznikají odpady v čističkách odpadních vod. [1]

1.1.2 Rozdělení biomasy podle jejích vlastností

Na možnosti energetického využití biomasy má zásadní vliv obsah vody. Rozlišujeme biomasu:

- Suchou – To je biomasa, kterou lze spalovat přímo, nebo je někdy nutné biomasu vysušit. Například dřevo, dřevní odpady, sláma a další odpady. Někdy je výhodnější suchou biomasu zahřát, až dojde k uvolnění hořlavé plynné složky (dřevoplyn) a tuto složku spalovat, stejně jako jiná plynná paliva.
- Mokrou – Biomasa, kterou nejde spalovat přímo, využívá se pro výrobu bioplynu. Jsou to především odpady z živočišné výroby (kejda).

- Speciální – Například olejiny, škrobové a cukernaté plodiny. Kvůli vysokému obsahu olejů a škrobu, není vhodné je spalovat přímo, ale je vhodnější z nich vyrobit alternativní paliva. [1][8]

1.2 Složení rostlinné biomasy

Z chemického hlediska je rostlinná biomasa tvořena řadou různých sloučenin. Z pohledu na biomasu jako na zdroj energie, jsou nejvíce významné rostlinné složky celulóza, hemicelulózy, lignin, oleje, pryskyřice a škrob. [9][10]

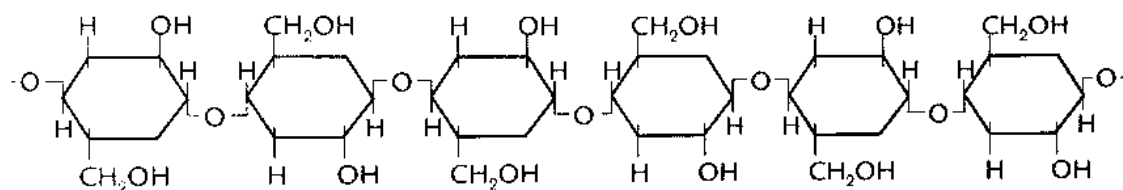
1.2.1 Celulóza

Celulóza je základní stavební látkou primárních rostlinných buněčných stěn, podílí se na stavbě sekundárních buněčných stěn a vyskytuje se i v tělech některých živočichů. Je tedy nejvýznamnější složkou biomasy přítomnou ve všech druzích rostlinné biomasy. Jedná se o nejrozšířenější biopolymer na naší planetě, vzniká jí přibližně $1,5 \times 10^9$ tun ročně[11]. [10][11]

Celulóza je polysacharid, tvořený velkým množstvím navzájem spojených molekul glukózy. D-glukóza představuje základní cukernatou složku, v řetězcích je za sebou vázáno průměrně 1000 molekul glukózy. Ve vodě jsou tyto řetězce zcela nerozpustné. [9][11]

Specifickou vlastností celulózy je její hydrofobicitata, tzn. schopnost pohlcovat a udržovat vlhkost. Ve svém suchém stavu je stálá. Existuje řada mikroorganismů, kteří ji dokáží rozložit na jednoduché cukry a následně je energeticky využít.

Z hlediska prvkového složení této sloučeniny připadá v celulóze na každý atom uhlíku jeden atom kyslíku, jak lze vidět na Obr. 1. Proto je výhřevnost suché celulózy přibližně jen $18 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, což výrazným způsobem ovlivňuje i výhřevnost biomasy. [10]



2 Schematické znázornění části řetězce celulózy

Obr. 1 Schematické znázornění části řetězce celulózy [10]

1.2.2 Hemicelulózy

Jedná se o různé ve vodě nerozpustné polysacharidy. V porovnání s celulózou mají mnohem rozvětvenější složitější strukturu, ale základní řetězec je celulóze podobný. Tvoří 15 až 35 % hm. podíl v sušině. Mají většinou amorfnní strukturu. Mezi polysacharidy, které jsou nejvíce zastoupené v hemicelulózách, řadíme xylan, arabinan, manan, glatan, glukózu a acetylované monosacharidy. Zastoupení těchto polysacharidů závisí na typu rostlinné biomasy. V případě travin, slámy a tvrdého dřeva je hemicelulóza převážně tvořena z xylanu. Měkké dřevo obsahuje primárně glukomanan. [9][12]

Hemicelulózy v rostlinném svazku ovíjejí celulózová vlákna, spolu s celulózou tedy tvoří stěny buněk a umožňují rostlinám vytvářet mechanicky pevné struktury, jakýsi ochranný kabát rostliny. Tvoří tmelící složku mezi vláknitými strukturami celulózy a ligninem. Velikosti jejich molekul jsou zpravidla menší než u celulózy a díky své struktuře mohou být také mnohem snadněji rozloženy na monosacharidy. Pro člověka i pro zvířata jsou nestravitelné. [9][10][12][13]

1.2.3 Lignin

Lignin je významnou složkou dřevní hmoty, tvoří 26-35 % hmotnosti dřeva, tj. přibližně jeho jednu třetinu. Vyskytuje se také v obilovinách. Po celulóze je druhou nejčastější organickou sloučeninou na Zemi. Tvoří zhruba 25 % rostlinné biomasy. [14]

V rostlinném svazku zajišťuje pružnost a pevnost. Jeho úkolem je mechanické zpevnění buněčných stěn. Je obsažený v kapilárách, které v rostlinách vedou vodu a živiny. Je hydrofobní sloučeninou, činí tak rostlinnou biomasu voděodolnou, zabezpečuje dřevnatění buněčných stěn, ve kterých se vyskytuje. Jeho největší množství je v sekundární buněčné stěně rostlinných buněk. [9][10][14]

Lignin je komplikovaný polymer, přesněji směs polymerů. Je tvořen převážně z alkoholů s aromatizovaným jádrem. Má větší výhřevnost než celulóza. [9][10]

1.2.4 Oleje

Oleje v rostlinách plní funkci „energetického akumulátoru“. Většinou jsou obsaženy v semenech rostlin. Působí jako výživa a zdroj energie pro počáteční růst klíčících rostlin.

Zpravidla se jedná o sloučeniny mastných kyselin, například kyseliny palmitové a olejové, a trojsytného alkoholu – glycerinu.

Z energetického hlediska je jejich pozitivní význam ve vysoké výhřevnosti, která činí $37 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. [10]

1.2.5 Pryskyřice

Pryskyřice je kapalina s velkou viskozitou, kterou produkuje řada rostlin, především jehličnaté stromy. Protéká pryskyřičnými kanálky dřevní hmoty a přirozeně chrání stromy při poranění jejich kůry nebo dřeva, též zabraňuje napadení stromu a jeho poškození parazitickým hmyzem, kterým může být například kůrovec. [15]

Pryskyřice je tvořena těkavými látkami, převážně směsí uhlovodíků – terpeny, v nichž jsou rozpuštěny netěkavé složky, které způsobují lepivost pryskyřice. Vzhledem k tomu, že uhlovodíky mají znatelně větší výhřevnost než celulóza nebo lignin, má dřevo jehličnatých stromů obsahujících pryskyřici o trochu větší výhřevnost než dřevo listnatých stromů. [10][15]

1.2.6 Škrob

Škrob je zásobní látka rostlin. Je obsažený hlavně v zásobních orgánech rostlin – v semenech, hlízách a oddencích. Je vytvářen fotosyntézou a v rostlině ukládán ve formě škrobových zrn. [10]

Škrob je polysacharid, který je tvořený ze stejných základních jednotek jako celulóza, tj. molekulami glukózy. Je směsí dvou polysacharidů – amylozy a amylopektinu. Amylóza tvoří 10-20 % škrobu, zbylých 80-90 % tvoří amylopektin. [10][16]

V porovnání s celulózou je snadno enzymaticky štěpitelný na jednoduché cukry, které je možno dále přeměnit na etanol například kvašením. [10]

2 Biomasa jako palivo

Spalování biomasy za účelem výroby tepelné energie je jejím nejstarším a nejběžnějším využitím, samozřejmě hned po jejím využití jako potravy a krmiva. Takto byla využívána od počátku civilizací a až do poloviny 18. století jako palivo neměla konkurenci. Jednalo se především o spalování dřeva, jelikož dřevo bylo nejnázne získatelnou surovinou, která se mohla těžit bez složitějších technologií. Toto prvenství biomase vydrželo až do 19. století, kdy se na vzestup dostala fosilní paliva a biomasu z velké části nahradila, protože fosilní paliva mají zpravidla větší výhřevnost než dřevo. [1][10]

V současné době, od konce 20. století, ve světové energetice biomasa jako energetický zdroj nabývá opět na významu kvůli snaze snížit vliv lidské činnosti na změny klimatu. Patří proto mezi zdroje významné i v technicky vyspělých zemích. [1]

2.1 Obecně

Biomasa jako každé palivo má své výhody i nevýhody. Největší výhodou je to, že se biomasa řadí mezi obnovitelné zdroje energie, které se přirozeně nebo s lidskou pomocí obnovují, a její spalování je v porovnání se spalováním fosilních paliv více šetrné k životnímu prostředí.

Další výhodou je možnost spalování biomasy v domácnostech. Spalování biomasy je uskutečnitelné za pomoci běžně dostupných technologií. Velkou výhodou biomasy je její lokální dostupnost.

Proti tomuto zde stojí jisté nevýhody, jako nízká účinnost při výrobě elektřiny, potřeba velkých skladovacích prostor a v některých případech nutnost úpravy paliva před jeho spálením. [1][10]

V prvopočátcích byl přeceňován význam lokální dostupnosti biomasy. Zdálo se jako velká výhoda, že biomasa se bude zpracovávat v místě jejího vzniku a oproti například zemnímu plynu a ropě bude velká výhoda, že odpadnou vysoké náklady na dopravu, která tvoří významnou položku v ceně fosilních paliv. To, že je biomasa lokální zdroj, mělo vést k žádoucí decentralizaci a také zvýšit regionální zaměstnanost. Měla se vytvořit částečná nezávislost energetického průmyslu na okolním světě. Vzhledem k tomu, že bylo postaveno dost větších energetických zdrojů spalujících biomasu a také stávající zdroje na fosilní paliva

začaly spalovat biomasu, aby tak splnily legislativní podmínky, způsobilo, že tradiční biomasy pro energetické využití je naopak v místě spotřeby nedostatek. Biomasy je bohužel málo a biomasa se tak ocitá ve stejné pozici jako fosilní paliva, je jí nedostatek a musí se dovážet z velkých vzdáleností. Například největší britská uhelná elektrárna Drax, která postupně od roku 2013 přechází ze spalování uhlí na spalování biomasy a v roce 2016 byl v této elektrárně podíl využití biomasy pro výrobu elektřiny 70 %, musela vybudovat obří zásobníky pelet a musí dovážet z celého světa milióny tun dřeva. Největší podíl dřeva dovážejí z Ameriky na lodích. [10][17]

Jedná se o obnovitelný zdroj energie, při jehož spalování by nemělo docházet ke zvyšování množství oxidu uhličitého v atmosféře. Z hlediska emisí oxidu uhličitého je spalování biomasy teoreticky neutrální, protože množství produkovaného oxidu uhličitého je srovnatelné s množstvím, které si rostliny odebraly z atmosféry v průběhu fotosyntézy při svém růstu a uložily ve formě biomasy.

Tato neutrální bilance je ovšem narušena tím, že při pěstování jsou užívána různá hnojiva a pesticidy, při sklizni a dopravě jsou používány stroje poháněné naftou či elektřinou, a tak do procesu vstupují i fosilní paliva. [10]

Kromě oxidu uhličitého při spalování vznikají i další emisní složky, jejichž množství je ovlivnitelné způsobem spalování. [18]

2.2 Vlastnosti

U biomasy můžeme hodnotit stejná fyzikální a chemická kritéria jako u ostatních běžných paliv. Nejdůležitějšími vlastnostmi jsou vlhkost, výhřevnost, chemické složení hořlaviny a obsah popelovin. [6][18]

2.2.1 Vlhkost

Charakteristickou vlastností biomasy, kterou se liší od ostatních běžně užívaných paliv, je obvykle vysoký a proměnlivý obsah vody. Vlhkost závisí zejména na tom, jakého je biomasa původu. Rostliny ze zemědělského průmyslu mají nižší obsah vody než zdroje ze dřevozpracujícího průmyslu, jak můžeme vidět v Tab. 1. [18][19]

Tab. 1 Vlhkosti vybraných druhů biomasy [19]

Plodina	Vlhkost [%]
Sláma obilovin	15
Sláma řepka	17-18
Energetická fytomasa – orná půda	18
Rychle rostoucí dřeviny – zem. půda	25-30
Energetické seno – zem. půda	15
Energetické seno – horské louky	15
Energetické seno – ostatní půda	15
Rychle rostoucí dřeviny – antropogenní půda	25-30
Jednoleté rostliny – antropogenní půda	18
Energetické rostliny – antropogenní půda	18

Vlhkost je základním parametrem určujícím kvalitu spalovacího procesu. Snahou je mít palivo s co nejnižším možným obsahem vody, protože na odpaření vody z biomasy se spotřebuje část tepla, což se projeví snížením výsledné výhřevnosti. To může ovlivnit stabilitu spalování. Spalování vlhkého paliva snižuje celkovou účinnost kotle, zkracuje jeho životnost a ovlivňuje také množství vzniklých spalín. [6][18][19]

Před zahájením spalování je nutné biomasu aspoň částečně vysušit, doporučuje se vlhkost výsledného paliva do 30 % a za optimální se považuje vlhkost pod 20 %. Této vlhkosti se může dosáhnout pouhým sušením pod přístřeškem. V některých případech je nutné biomasu vysušit ještě na nižší obsah vody, například při lisování briket a pelet. V tomto případě je při sušení nutná zvýšená teplota a tím i potřeba dalšího množství energie, protože běžné sušení pod přístřeškem nestačí. [10]

Můžeme se setkat se dvěma rozdílnými vyjádřeními obsahu vody ve hmotě.

V dřevozpracujícím průmyslu se používá vztah (1), kdy se obsah vody vztahuje k vysušenému vzorku:

$$W_d = \frac{H_1 - H_2}{H_2} \cdot 100 \quad [\%]. \quad (1)$$

V energetice se oproti tomu obsah vody vyjadřuje vztahem (2), kdy se obsah vody vztahuje k původnímu vzorku.

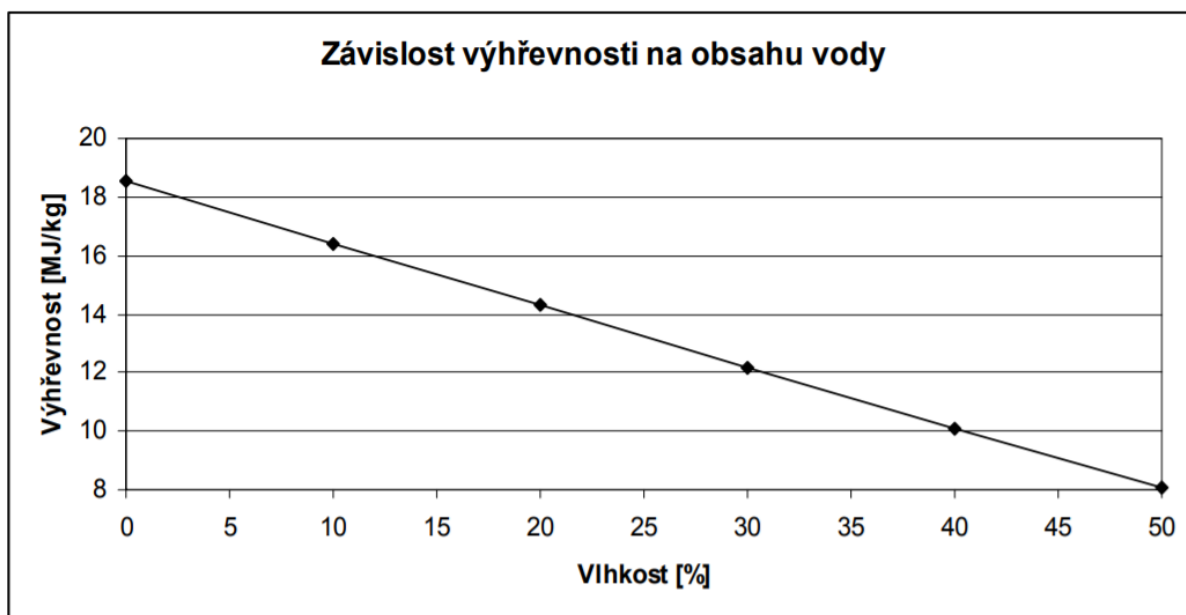
$$W = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \cdot 100 \quad [\%]. \quad (2)$$

U obou vztahů platí, že H_1 je počáteční hmotnost původního nevysušeného vzorku [kg] a H_2 je hmotnost suchého vzorku [kg]. [20]

Toto rozdílné vyjadřování vlhkosti například znamená to, že hodnota energetického vyjádření $W = 50 \%$ odpovídá vyjádření používané v dřevozpracujícím průmyslu $W_d = 100 \%$. [20]

2.2.2 Výhřevnost

Výhřevnost biomasy je výrazně závislá na jejím původu a na množství vody obsažené v palivu. Biomasa, která obsahuje oleje nebo pryskyřice má výhřevnost vyšší. Závislost výhřevnosti na vlhkosti vyjadřuje graf na Obr. 2. [18]



Obr. 2 Graf závislosti výhřevnosti na obsahu vody [18]

Voda obsažená v palivu ovlivňuje výhřevnost snížením obsahu sušiny a energetickou spotřebou na její odpaření. Výhřevnost také klesá v průběhu času, ovlivňuje to činnost mikroorganismů, hub a plísní. [20]

Tab. 2 Příklady výhřevnosti vybraných druhů biomasy [21][22]

Druh paliva	Obsah vody [%]	Výhřevnost [MJ · kg ⁻¹]
Listnaté dřevo	15	14,61
Listnaté dřevo	50	7,59
Jehličnaté dřevo	15	15,59
Jehličnaté dřevo	50	8,16
Sláma obilovin	10	15,49
Sláma řepky	10	16,00
Komunální odpad		9,12
Černé uhlí		25,10
Hnědé uhlí		15,10
Motorová nafta		42,61
Autobenzín		43,59

Z Tab. 2 lze vidět, že listnaté i jehličnaté dřevo při obsahu vody 15 % má podobnou hodnotu výhřevnosti jako hnědé uhlí. Výhřevnost listnatého dřeva je nižší než u jehličnatého, to způsobují pryskyřice obsažené v jehličnatém dříví. Výhřevnost slámy řepky je vyšší než u slámy obilovin z důvodu olejů obsažených v řepce. Také v tabulce vidíme, že žádný druh biomasy ani zdaleka nedosahuje výhřevnosti ropných paliv.

Skutečnou výhřevnost můžeme zjistit při použití vzorce:

$$H_u = \frac{H_{uwf}(100 - w) - (r w)}{100} \quad [\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}], \quad (3)$$

Kde H_u je skutečná výhřevnost [MJ · kg⁻¹], H_{uwf} výhřevnost sušiny [MJ · kg⁻¹], w obsah vody [%] a r je teplo potřebné k odpaření 1 kg vody (2,44 MJ). [20]

2.2.3 Hořlavina

Další charakteristickou vlastností biomasy je to, že má značný podíl prchavé hořlaviny. Prchavá hořlavina je součástí celkové hořlaviny obsažené v palivu, jedná se o množství plynné látky, která se uvolní z hořlaviny paliva při jeho zahřátí za nepřístupu vzduchu na určitou teplotu. Důsledkem toho je tvorba dlouhého plamene při hoření a vznik komplikací při konstrukci topenišť na spalování biomasy. Spalování biomasy je možné i v neupravených topeništích, která jsou určena především pro fosilní paliva, ale projevuje se nepříjemně nízkou účinností a vyššími emisemi v důsledku nedokonalého spalování. Proto jsou konstruována

speciální topeniště, aby docházelo k efektivnímu a pro životní prostředí neškodnému spalování. [6][19][20][23]

Podíl prchavých složek hořlaviny pro vybrané typy biomasy můžeme vidět v Tab. 3. Obsah prchavé hořlaviny je u biomasy mnohem vyšší než u hnědého a černého uhlí.

Tab. 3 Obsah popela v sušině a podíl prchavých složek hořlaviny pro vybrané druhy biomasy a pro hnědé a černé uhlí [19]

	Obsah popela v sušině [%]	Podíl prchavých složek 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 jehličnatá	3,8	77,2
Žitná sláma	4,8	76,4
Pšeničná sláma	5,7	77,0
Řepková sláma	6,2	75,8
Kukuřičná sláma	6,7	76,8
Konopná sláma	4,8	81,4
Žito – zrno	2,0	80,9
Pšenice – zrno	2,7	80,0
Řepka – zrno	4,6	85,2
Cukrová třtina	4,0	80,0
Hnědé uhlí	3-33	20-55
Černé uhlí	3,7-17	10-40

Základními prvky, kterými je hořlavina tvořena, jsou: C, H, O, N, S. Elementární složení vybraných typů pelet z biomasy můžeme vidět v Tab. 4. Je vidět, že biomasa má oproti hnědému uhlí nižší podíl uhlíku a vyšší podíl kyslíku. Tyto rozdíly jsou důvodem, proč má hořlavina biomasy obecně nižší výhřevnost než hořlavina uhlí. Dále se biomasa liší v obsahu síry. Relativní podíl síry je u biomasy relativně nízký, přibližně do 0,3 % a převažující podíl představuje nespalitelná síra síranová (cca 50 %). U uhlí je obsah síry řádově vyšší a u českých hnědých uhlí je její nespalitelný podíl pouhých 5 %, to způsobuje vyšší emise SO₂, které jsou emitované při spalování. [20][24]

Tab. 4 Vlastnosti hořlaviny tříděného hnědého uhlí a vybraných druhů pelet z biomasy [24]

	C ^{daf} [%]	H ^{daf} [%]	N ^{daf} [%]	O ^{daf} [%]	S ^{daf} [%]
Dřevo	51,0	6,9	0,26	41,8	0,03
Šťovík	50,6	7,1	1,10	41,1	0,10
Chrastice	51,2	7,1	3,47	37,9	0,20
Seno	50,6	7,6	2,00	38,8	0,18
Hnědé uhlí	64,6	5,7	1,27	20,6	3,35

Také obsah těžkých kovů je zanedbatelný. Projevuje se zde spojitost s místem růstu biomasy a jejím druhem. Půda, kde biomasa vyrostla, může být v určitých místech těžkými kovy kontaminována a některé rostliny je pak v sobě mohou shromažďovat. Po spálení tyto těžké kovy zůstávají v popelu, ten se pak musí uložit na skládce a není možné ho dál využít k hnojení. [10]

2.2.4 Obsah popela

Popel neboli nespalitelný podíl, je složka paliva vznikající z popelovin. To jsou minerální složky přirozeně obsažené ve struktuře materiálu. Stejně jako obsah vody je obsah popela v palivu nežádoucí složkou, ovlivňuje výhřevnost i chování paliva při spalování. [18][19]

U některých druhů biomasy je bod měknutí popelovin nízký. Nižší teplota tavení popele, než teplota plamene při hoření ve spalovací komoře způsobí nalepování a spékání popelovin na roštu, popřípadě v keramických tělesech. Tento nežádoucí jev způsobuje snížení funkčnosti kotle. Palivo úplně neprohoří, a tím se sníží účinnost kotle a v odcházejících spalínách se zvýší obsah škodlivých látek. Vytvořené nánosy popelovin na stěnách topeniště ničí vyzdívku tím, že do ní difundují a ona se následně odlupuje po tenkých vrstvách. Teplota na roštu proto musí být nižší než teplota tavení spalované biomasy, aby se tomuto problému předešlo. [18]

Charakteristické teploty tavitelnosti popela definují teploty, při kterých ve struktuře popeloviny dochází k fyzikálně chemickým změnám. V praxi tyto teploty určují, jak vysoké mohou být teploty při spalování v ohništi, aby nedošlo k vzniku poruch ve funkci spalovacího zařízení. Tyto teploty jsou určeny úrovní deformace zkušebních tělísek. Metodika stanovení charakteristických teplot tavitelnosti popela je následující: nejdříve se žihá vzorek paliva, ze získaného popele se následně vytvoří zkušební tělísko, toto tělísko se pak ohřívá

a v průběhu ohřevu se vizuálně sledují jeho deformace. Jednotlivé stupně deformace určují jednotlivé charakteristické teploty tavitelnosti popela. [25]

Charakteristické teploty tavitelnosti popela jsou závislé na složení popela a na okolní atmosféře v místě spalování. Oxid křemičitý a hlinitý tyto teploty zvyšují, naopak na jejich snižování mají vliv oxidy: železitý, železnatý, titaničitý, vápenatý, hořečnatý a sodný. [23]

Tyto charakteristické teploty jsou čtyři, a to teplota sintrace t_s , při které dochází ke spékání a smršťování tělíska. Teplota měknutí t_o , která udává teplotu, při které nastávají další deformace, lepení a počátek měknutí tělíska. Při teplotě tání t_b se tělíska ztaví v polokulový tvar. Poslední charakteristická teplota tavitelnosti popela je teplota tečení t_c , kdy se zkušební tělíska roztéká.

Při provozování spalovacích zařízení jsou nejdůležitější teploty sintrace a měknutí popela. Proces sintrace neboli spékání je ovlivněn chemickým složením, deformacemi a velikostí povrchu zrněk. Sintrace probíhá v pevné fázi popela, a to způsobuje spékání zrněk a chemické změny. Při procesu měknutí přechází některá složka popele do taveniny. Popel tedy přechází ve směs taveniny a pevné fáze. Čím vyšší teplotu popel má, tím je i podíl taveniny vyšší. Teploty tání a tečení definují tvarovou deformaci tělíska. [25]

Příklady charakteristických teplot popelovin biomasy a uhlí můžeme vidět v Tab. 5. Z této tabulky také můžeme vidět, že charakteristické teploty u popelovin biomasy jsou o 200 až 400 °C nižší než u hnědého uhlí. [24]

Tab. 5 Charakteristické teploty popelovin biomasy a hnědého uhlí [24]

	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

Je znatelné, že obsah popela v sušině je u biomasy výrazně nižší oproti hodnotám, které mohou dosahovat hnědé a černé uhlí, jak lze vidět v Tab. 3. Stejně jako se liší hodnota složení jednotlivých druhů biomasy, tak i obsah popela je různý.

2.3 Způsoby využití biomas k energetickým účelům

Fyzikální a chemické vlastnosti biomasy předurčují způsob využití biomasy k energetickým účelům. Důležitým parametrem je v tomto ohledu vlhkost a od ní se odvíjející obsah sušiny v biomase. Hranici mezi mokrymi a suchými procesy představuje hodnota 50 % sušiny. Můžeme rozlišit několik způsobů získávání energie z biomasy. Těmito způsoby jsou termochemická přeměna biomasy (suchý proces), biochemická přeměna biomasy (mokrá proces), fyzikálně-chemická přeměna biomasy a získávání odpadního tepla při zpracování biomasy. Jednotlivé způsoby využití biomasy s jejich příslušnými energetickými výstupy a následným odpadním materiálem nebo druhotnou surovinou můžeme vidět v Tab. 6. [20]

Tab. 6 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [20][26]

Typ konverze biomasy	Způsob konverze biomasy	Energetický výstup	Odpadní materiál nebo druhotná surovina
Termochemická konverze (suché procesy)	Spalování	Teplo vázané na nosič	Popeloviny
	Zplyňování	Generátorový plyn	Dehtový olej, pevné zbytky
	Pyrolýza	Generátorový plyn, olej	Dehtový olej, pevné zbytky
Biochemická konverze (mokrý procesy)	Anaerobní fermentace	Bioplyn	Fermentovaný substrát
	Aerobní fermentace	Teplo vázané na nosič	Fermentovaný substrát
	Alkoholová fermentace	Etanol, metanol	Vykvašený substrát
Fyzikálně-chemická konverze	Esterifikace bioolejů	Metylester biooleje	Glycerin

V Tab. 7 lze vidět, jaké aplikace technologických procesů jsou vhodné pro jednotlivé druhy biomasy. Z této tabulky vyplývá, že spalování suché biomasy a anaerobní fermentace vlhké biomasy jsou v současnosti nejvíce používané technologie.

Tab. 7 Vhodnost aplikace různých způsobů konverze biomasy k energetickým účelům [20]

Druh biomasy	Ostatní procesy		Suché procesy			Mokrý procesy		
	Esterifikace bioolejů	Získávání odpadního technologického tepla	Spalování	Zplyňování	Pyrolýza	Alkoholová fermentace	Aerobní fermentace	Anaerobní fermentace
Lignocelulózní energetické plodiny	0	1	3	1	1	1	2	2
Olejnaté plodiny	3	0	2	0	0	0	0	2
Škrobové nebo cukernaté energetické plodiny	0	0	1	1	1	3	0	1
Odpady z živočišné výroby	0	2	1	1	1	0	2	3
Odpady z dřevařských provozoven	0	0	3	2	2	0	0	0

V této tabulce 0 značí, že vybraná technologie pro daný typ biomasy nelze použít, nebo se v praxi nepoužívá. Číslo 1 znamená, že daná technologie je pro příslušný typ biomasy technicky zvládnutelná, ale v praxi se také nepoužívá. Číslo 2 značí technologie, které jsou pro vybraný typ biomasy vhodné, ale jen za určitých technicko-ekonomických podmínek. Číslo 3 značí, že daná technologie je pro příslušný druh biomasy vhodná a často používaná. [20]

3 Emise NO_x

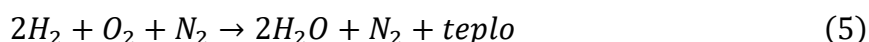
Spalování je nejstarší a nejobvyklejší metodou, kterou můžeme získat tepelnou energii z biomasy. Jedná se o termochemický proces, kterým se uvolňuje chemická energie vázaná v palivu na energii tepelnou. Nejprve se organický materiál rozkládá na hořlavé plyny a další látky, poté za přítomnosti vzduchu dochází k oxidaci, kdy se tyto hořlavé prvky obsažené v hořlavině paliva slučují s kyslíkem. Při této reakci se uvolňují oxid uhličitý, voda a teplo. Množství uvolněného tepla je závislé na výhřevnosti použitého paliva. K dokonalému spalování dochází při dostatečně vysoké teplotě, když je zajištěno účinné směšování se vzduchem a prostor, ve kterém spalování dochází, je dostatečně velký, aby všechny plyny shořely na místě k tomu určené a nedocházelo k jejich hoření až v komíně. Tyto reakce, během kterých dochází ke slučování hořlavých prvků s kyslíkem, jsou označovány jako exotermické. U těchto reakcí je tepelným efektem uvolněné teplo. [1][20][27]

Z důvodu stejného charakteru a podobnému složení hořlaviny tuhých i kapalných paliv jsou platné rovnice jak pro tuhá, tak i pro pevná paliva. Při spalování v ohništi je nutné myslet na přítomnost vzduchu, ve kterém je obsažen nejen čistý kyslík, ale i dusík. Vztahy při spalování i se zahrnutím dusíku je proto možné vyjádřit následovně:

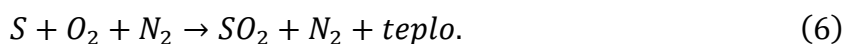
Spalování uhlíku na oxid uhličitý:



Spalování vodíku na vodní páru:



Spalování síry na oxid siřičitý:



Dusík N₂ se reakcí neúčastní, ale jako balastní složka přechází do odpadních kouřových plynů nebo se slučuje s kyslíkem na škodlivé složky, kterými jsou oxid dusný a oxid dusičitý. Kouřové plyny jsou směsí vzdušného dusíku a produktů, které vznikají při spalování hořlaviny, jsou to primárně CO₂, H₂O a kyslík pocházející z přebytku spalovacího vzduchu. Ve výrazně menší míře jsou ve spalinách zastoupeny také Ar, CO, SO₂, SO₃, NO a NO₂.

Při procesu spalování biomasy dochází ke vzniku stejných základních látek jako při spalování ostatních organických paliv, jsou to zejména oxid uhličitý a vodní pára. Mimo tyto látky vznikají další, které se považují za znečišťující. Vznik těchto látek je závislý parametrech spalovacího procesu, a také ho určují sloučeniny, které jsou obsažené v biomase. Hlavní z těchto látek je oxid uhelnatý (CO), ten vznikne jako produkt nedokonalého spalování. Ovšem když se při spalování dosáhne dostatečně vysoké teploty a je přivedeno dostatečné množství spalovacího vzduchu, CO se zoxiduje na CO₂ a jeho emise jsou pak minimální. Dalšími znečišťujícími látkami vznikající při spalování biomasy jsou oxidy dusíku NO_x. Mohou vznikat termické NO_x, palivové NO_x a promptní NO_x. Dále při spalování mohou vznikat emise SO₂, ty však mohou být kvůli velmi nízkým hodnotám síry obsažené v biomase zanedbatelné, jak bylo řečeno v předchozí kapitole. [20]

3.1 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku vznikají z reakce mezi kyslíkem a dusíkem. Ze skupiny těchto látek se nejčastěji vyskytuje oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO₂). Také se sem řadí oxid dusitý, tetraoxid dusíku a oxid dusičitý. Ostatní látky z této skupiny se vyskytují v nižších koncentracích a nepředstavují tak riziko. [28]

Pod pojmem NO_x, se myslí výhradně směs oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO₂), které jsou nejvíce spojeny se spalováním. U kotlů vysokých výkonů tuto směs tvoří NO přibližně z 95 % a zbylých 5 % tvoří NO₂[30]. [29][30]

Oxidy dusíku mohou vznikat vlivem přírody nebo vlivem působení člověka.

V přírodě vznikají biologickými procesy v půdách, bakteriální a sopečnou činností, nebo mohou vznikat při bouřkách během výbojů v atmosféře (při vzniku blesků). Hlavním zdrojem emisí oxidů dusíku, které jsou způsobeny lidskou činností, je spalování fosilních paliv při vytápění a v elektrárnách a ve spalovacích motorech v motorových vozidlech. Motorová vozidla produkují až 55 % antropogenních NO_x [32]. Emise oxidů dusíku jsou také spojeny se spalováním biomasy a jejich zdrojem jsou také všechny chemické procesy, kde jsou oxidy dusíku přítomné a kde může dojít k jejich úniku, například při výrobě kyseliny dusičné. [31][32]

Oxidy dusíku, které vznikají vlivem přírody, je mnohem více než těch, které jsou vytvářené lidskou činností, jsou ale rozptýlené po celém povrchu země a jejich koncentrace je velmi nízká. [31]

Většinou je v těchto případech do ovzduší uvolněn oxid dusnatý (NO), který je následně přeměněn na oxid dusičitý. Oxid dusičitý je několikanásobně toxičtější než oxid dusnatý. Hlavní atmosférický oxidant, kterým se oxid dusnatý oxiduje, je ozón. Oxidace oxidu dusnatého ozónem je velmi rychlá, je až 10^5 krát rychlejší, než když se oxiduje atmosférickým kyslíkem a probíhá i v případě, že koncentrace obou reakčních složek jsou velmi nízké. [31][33]

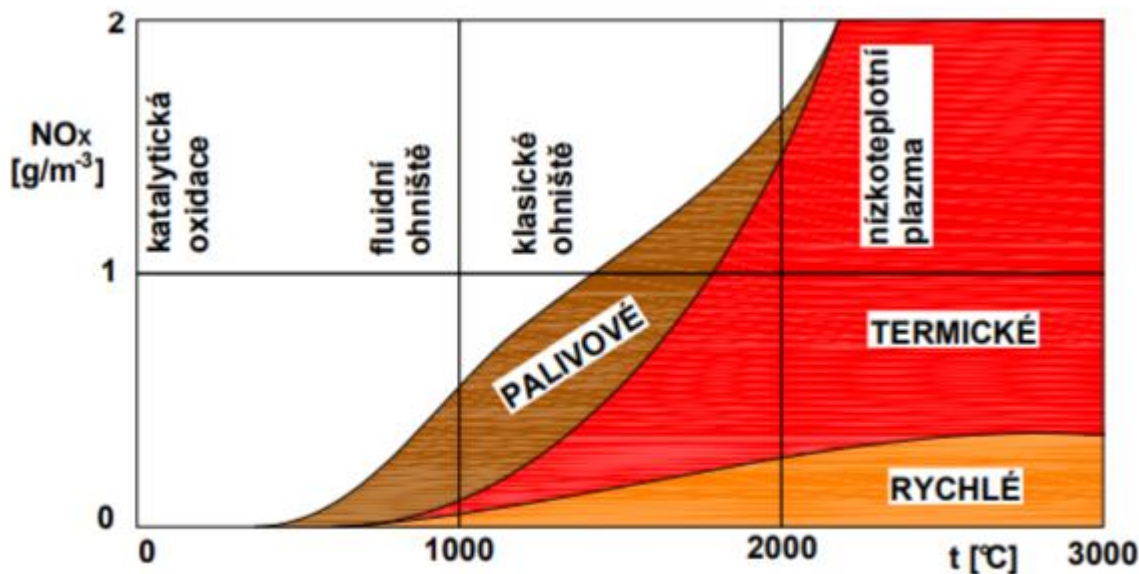
Oxidy dusíku se dělí na tři skupiny, podle způsobu, jakým vznikají. Jsou to termické NO_x , palivové NO_x a promptní NO_x . [31]

Vznik termických NO_x je ovlivněn teplotou při spalování a dobrou trvanlivostí reakce. S rostoucí teplotou v zóně plamene vzniká větší množství NO_x . Termické NO_x vznikají při vysokých teplotách, které nejsou pro spalování biomasy obvyklé. Vznikají z reakce s molekulárním dusíkem, který je do ohniště dopravován ve spalovacím vzduchu. Tyto emise se mohou snížit vhodným uspořádáním spalovacího procesu. Ke snížení termických NO_x pomáhá snížení koncentrace kyslíku, zejména v pásmu vysoké teploty, snížení doby zdržení a spalovací teploty. [20][28][31][33]

Palivové oxidy dusíku vznikají při spalování všech paliv obsahující organicky vázaný dusík. Při spalování pevných paliv tvoří hlavní podíl z celkové tvorby NO_x . Palivový mechanismus vzniku NO_x se vyznačuje malou závislostí na teplotě, avšak velkou závislostí na koncentraci kyslíku. [29][31]

Vznik promptních NO_x souvisí s vazbou molekul dusíku s radikály v reakcích, které mají nízkou energetickou bariéru. Vznikají ve frontě plamene při procesu spalování uhlovodíků. Tento proces trvá pouze krátkou dobu. Jeho závislost na teplotě je nízká, naopak výrazně závisí na přebytku vzduchu s maximem tvorby v oblasti stechiometrického poměru. Tyto emise lze snížit pouze velmi obtížně, ale jejich podíl bývá malý. [31][32]

Závislost vzniku jednotlivých druhů NO_x na teplotě je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 3 Tvorba NO_x v závislosti na teplotě [33]

Oxidy dusíku způsobují v městských oblastech znečištění, které vzniká hlavně v létě vlivem slunečních paprsků, toto znečištění se označuje jako letní smog. Tento fotochemický smog přispívá ke vzniku vysoké koncentrace přízemního ozónu, to způsobuje poškození rostlin i zemědělských plodin.

Společně s vodou tvoří oxidy dusíku dusíkaté kyseliny, které snižují pH deště a přispívají proto ke vzniku kyselých dešťů. Tyto deště mají negativní vliv na vegetaci a stavby způsobují okyselení vodních ploch a toků.

Dusíkaté látky mají vliv na změnu skladby rostlinného i živočišného ekosystému. U některých druhů rostlin zvýšený obsah dusičnanů způsobuje snížení jejich růstu a jsou pak potlačovány rostlinami, kterým zvýšená mineralizace svědčí. Mohou u rostlin také způsobit větší náchylnost vůči negativním okolním vlivům, například náchylnost na mráz nebo plísň. Můžeme se s tím setkat jak u suchozemských, tak i u vodních rostlin. Ve vodních ekosystémech mohou rostliny, kterým zvýšený obsah dusíkatých látek prospívá, odčerpávat z vody kyslík, který potřebují vodní živočichové. [31][32]

V nízkých koncentracích mohou oxidy dusíku způsobit podráždění očí a horních cest dýchacích. Ve větších koncentracích mají NO_x negativní vliv na lidské vnitřní orgány. Mohou způsobit nevolnosti, křeče ale i vznik nádorových onemocnění a různá onemocnění dýchacích cest. Oxidy dusíku se také váží na krevní barvivo a tím zhoršují přenos kyslíku do tkání. [32][34]

3.2 Oxid dusičitý

Když se oxid dusičitý vyskytuje v plynném stavu má červenohnědou barvu, jako kapalná látka je žlutohnědý a tuhne na bezbarvé krystalky. Tato změna barvy při přechodech mezi skupenstvími je dána rovnováhou mezi dimerní formou monomerní formou. Dimerní forma oxidu uhličitého (N_2O_4) je bezbarvá a převládá při kondenzovaných fázích. Jeho monomerní forma (NO_2) má intenzivně červenohnědou barvu a převládá v plynné fázi. [31]

Oxid dusičitý existuje v životním prostředí jako plyn, který je silné oxidační činidlo. Je málo rozpustný ve vodě, což způsobuje jeho snadné proniknutí do dolních cest dýchacích. Tento plyn má štiplavý dusivý zápach kyselé povahy. Jedinou možnou cestou, jak lidé mohou tento plyn přijmout je vdechnutí. Po vdechnutí oxidu dusičitého může tento plyn i jeho chemické produkty zůstat v plicích velmi dlouhou dobu, což bylo dokázáno za pomoci experimentálních studií. V plicích je oxidu dusičitého pohlceno 60 % v krvi. [28][31][34][35]

Vystavení oxidu dusičitému v koncentracích 3000 až 9400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i na krátkou dobu, přibližně 10 až 15 minut, vyvolá změny funkce plic, které se projeví u bronchitických pacientů i u zdravých jedinců. Lidé, kteří trpí astmatem, uvádějí obtíže už při nižších koncentracích. Pro zdravého člověka je krátkodobé zvýšení koncentrace oxidu dusičitého až na 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bez následků. Prvotní příznaky otravy oxidem dusičitým se projevují až po několika hodinách, a to pálením očí, poklesem krevního tlaku, bolestmi hlavy a obtížemi při dýchání. Při dlouhodobějším vystavení oxidu dusičitému (déle jak 30 minut) při menších koncentracích než 1880 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dochází ke strukturálním změnám v plicích i dalších orgánech, např. v játrech, ve slezině i v krvi. Dlouhodobější vystavení oxidu dusičitému při daných nízkých koncentracích způsobuje zvýšení vnímavosti k bakteriální infekci plic. [31][34]

Vzniká oxidací z oxidu dusnatého v plameni a ve volném ovzduší podle následujících rovnic:



K první reakci podle rovnice (7) dochází pouze při vysokých koncentracích NO. Čím je koncentrace NO nižší, tím je rychlost této reakce nižší a stává se pak bezvýznamnou. Reakce

podle poslední rovnice (9) má ještě menší váhu, protože k ní dochází za pomoci peroxidového radikálu, k čemuž dochází za vysokých koncentrací uhlovodíkových radikálů a při intenzivním ultrafialovém záření.

Při normálních podmínkách spalování, kdy dochází k intenzivnímu turbulentnímu smíchávání spalin v atmosféře, má hlavní význam reakce oxidu dusnatého s ozónem. [35]

3.3 Oxid dusnatý

Oxid dusnatý (NO) je za normální teploty bezbarvý až mírně nahnědlý plyn, který je paramagnetický. Je nehořlavý, nepáchnoucí a za přítomnosti vlhkosti leptavý. Pro člověka je tento plyn jedovatý. Nereaguje s vodou, ale mírně se v ní rozpouští. S rostoucí teplotou se jeho rozpustnost ve vodě snižuje. Je to silné oxidovadlo, které reaguje s kovy, organickými látkami a dalšími chemickými sloučeninami. [34][35][36]

Je jedním z plynů, které se řadí do skleníkových plynů. Skleníkové plyny se kumulují v atmosféře a pohlcují infračervené záření zemského povrchu, což způsobuje vznik skleníkových efektů a následnému globálnímu oteplování planety. [28]

Lehce se ve vnějším prostředí oxiduje volným kyslíkem na oxid dusičitý. [36]

Ke vzniku oxidu dusnatého existují dva rozdílné zdroje dusíku. Těmito zdroji jsou molekulární dusík a organické sloučeniny dusíku. Molekulární dusík N_2 se do spalovacího procesu dostává prostřednictvím spalovacího vzduchu. [35]

Z těchto dvou zdrojů dusíku se oxid dusnatý může vytvořit třemi rozdílnými mechanismy.

3.3.1 Termický NO

Termický NO vzniká za vysokých teplot oxidací dusíku, který je obsažen ve spalovacím vzduchu. Podmínkou vzniku reakce je dosažení teploty disociace O_2 na $2O^\bullet$. Mechanismus vzniku je závislý na typu prostředí. Vzniká následujícími radikálovými reakcemi. [28][37]

V případě přebytku O_2 :



V případě přebytku paliva:



Zeldovičův vztah (13) popisuje stanovení relativní koncentrace oxidu dusnatého při termickém mechanismu a můžeme z něj vidět, že tvorba oxidu dusného závisí na teplotě $T[K]$, době reakce $t[s]$ a na koncentracích dusíku $C_{N_2} [\%]$ a kyslíku $C_{O_2} [\%]$. Dále v tomto vztahu vystupují konstanty $k_1[s^{-1}]$ a $k_2 [K]$ charakteristické pro reakci (10). [37]

$$NO = k_1 \cdot e^{-\frac{k_2}{T}} \cdot C_{N_2} \cdot \sqrt{C_{O_2}} \cdot t \quad [\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}] \quad (13)$$

3.3.2 Palivový NO

Z dusíku obsaženého v dusíkatých sloučeninách v palivu se při první fázi hoření uvolňuje prchavý podíl, který reaguje se vzdušným kyslíkem a z této reakce vzniká palivový oxid dusnatý (14). [38]



Přeměna dusíku na palivový oxid dusnatý je pouze částečná. Podíl dusíku, který se v uvolněných spalínách přemění na oxid dusnatý vztažený na celkový obsah dusíku se nazývá konverzní poměr v a je vyjádřen rovnicí (15). Čím větší je obsah dusíku v palivu, tím menší je konverzní poměr, závisí také na typu použitého kotle. [37]

$$v = \frac{N_{\text{přeměněný na NO}}}{N_{\text{v palivu organicky vázaný}}} \quad (15)$$

3.3.3 Promptní NO

Rychlý NO vzniká oxidací vzdušného molekulárního dusíku na okraji plamene za účasti uhlovodíkových radikálů podle mechanismu Fenimore, který vyjadřují následující rovnice:



Podíl rychlého oxidu dusnatého je v průmyslových spalovnách malý, protože ve větší míře vzniká až při teplotách nad 2000 °C. [28][37]

3.4 Legislativa

Členění na jednotlivé specifické emisní limity je dáno v §14 vyhlášky č. 415/2012 Sb.[39], kdy je zde dělení na stacionární zdroje s jmenovitým tepelným příkonem 50 MW a vyšší a zdroje s jmenovitým tepelným příkonem vyšším než 0,3 MW a nižší než 50 MW. Dále se v těchto kategoriích emisní limity liší podle data, kdy bylo spalovací zařízení uvedeno do provozu nebo podle toho, kdy bylo zažádáno o povolení prvního provozu. Jednotlivé specifické emisní limity jsou dále upraveny přílohou číslo 2 k vyhlášce, kde v jednotlivých tabulkách jsou stanoveny mezní hodnoty jednotlivých látek podle druhu paliva daného výkonu spalovacího zařízení.

3.4.1 Emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším

Pro spalovací stacionární zdroje, kterým bylo vydáno první povolení provozu před 27. listopadem 2002 a byly uvedeny do provozu nejpozději 27. listopadu 2003 nebyly emisní limity pro biomasu stanovené.

Tab. 8 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu 50 MW a vyšším pro biomasu uvádí specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje podle data podání kompletní žádosti o první povolení provozu, nebo obdobného povolení podle dřívějších právních předpisů, nebo podle data uvedení do provozu. Uvedené limity platí pouze pro biomasu. [39]

Z Tab. 8 vyplývá, že emisní limity oxidů dusíku se zpřísňují s rostoucím celkovým tepelným příkonem. Tyto limity se také snižují v průběhu let.

Tab. 8 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu 50 MW a vyšším pro biomasu [39]

	Specifické emisní limity [$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$]											
	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
Platné do 31. 12. 2015, povolení provozu 27. 11. 2002 až 7. 1. 2013, uvedení do provozu 27. 11. 2003 až 7. 1. 2014	200	400	50	250	200	300	30	250	150	200	30	250
Žádost před 7. 1. 2013, uvedení do provozu do 7. 1. 2014	200	300	30	250	200	250	20	250	200	200	20	250
Žádost od 7. 1. 2013, uvedení do provozu po 7. 1. 2014	200	250	20	250	200	200	20	250	150	150	20	250

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

Tab. 9 uvádí specifické emisní limity pro stacionární zdroje podle jejich platnosti a data uvedení do provozu pro biomasu.

Tab. 9 Specifické emisní limity pro stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW pro biomasu [39]

	Specifické emisní limity [$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$]											
	> 0,3 až < 1 MW				1-5 MW				> 5 – 50 MW			
	O ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Platné 20.12. 2018 až 31. 12. 2024, uvedení do provozu od 20. 12. 2018	-	600	100	400	133	333	33	500	133	200	13	300
Platné od 1. 1. 2025, Uvedení do provozu od 20. 12. 2018	-	600	100	400	133	333	33	500	133	200	13	300
Platné od 1. 1. 2025, Uvedení do provozu před 20. 12. 2018	-	600	100	400	133	433	33	500	133	433	20	300

Z Tab. 9 vyplývá, že emisní limit pro oxidy uhlíku se také u zdrojů s příkonem nižším než 50 MW zpřísňuje pro vyšší příkony, ale v průběhu let se nesnižuje, ale pro zdroje nově uvedené do provozu zůstane stejný i po roce 2025. Pro zdroje uvedené do provozu před 20. prosincem 2018 se v roce 2025 dokonce zvýší.

3.5 Opatření k redukci emisí NO_x

Metody snižování můžeme rozdělit na opatření primární a sekundární metody. Primární metody potlačují vznik NO_x už při samotném spalování. Sekundární metody spočívají v rozkladu již vzniklých NO_x. [30]

3.5.1 Primární opatření

Vznik NO_x během spalovacího procesu ovlivňuje spalovací teplota, koncentrace O₂ v plameni, doba pobytu reagujících látek v oblastech, ve kterých jsou příznivé podmínky právě pro vznik oxidů dusíku. Primární metody pracují se snížením těchto faktorů. Největší účiny tato opatření mají při jejich aplikaci v oblasti vzněcování paliva. Používá se kombinace těchto způsobů redukce, případně kombinace se sekundárními opatřeními, protože když je aplikován pouze jeden z nich, nedosahuje se většinou zákonného limitu pro emise NO_x. Do primárních metod patří regulace množství spalovacího vzduchu a jeho stupňovitý přívod do ohniště, snížení maximálních teplot ve spalovací zóně, zkrácení doby zdržení plynu v zóně s vysokou teplotou, úprava konstrukce hořáků, recirkulace spalin a další. Protože biomasa se obvykle spaluje za nižších teplot a obsahuje vysoký podíl prchavé hořlaviny, je pro ni nejdůležitější z primárních opatření snížení koncentrace kyslíku ve spalovací zóně tzv. stupňovitý přísun vzduchu. [30][40]

3.5.1.1 Stupňovitý přísun vzduchu

Přísun vzduchu se rozdělí a vytváří primární zónu bohatou na palivo a sekundární zónu s nízkým obsahem paliva. Cílem je omezit vznik NO_x snížením dostupnosti kyslíku v plameni a snížením vrcholu teploty plamene. V primární fázi se přivede vzduch s palivem a spalování probíhá za nedostatku vzduchu. Palivový dusík je přeměněn na prchavé složky, jako je HCN a NH_i (i = 0, 1, 2, 3). Tyto složky jsou při běžném spalování zoxidovány na NO_x, protože mají k dispozici dostatek kyslíku. Ale za nedostatku vzduchu pro dokonalé spalování mohou tyto složky vzájemně interagovat a vytvářet molekulární dusík a vodní páru. Interakce může probíhat například podle rovnice (19).



Dokonalého spalování je dosaženo po přívodu vzduchu v sekundární fázi hoření. Zbytek paliva a zplodin z primární fáze je tak spálen za relativního přebytku vzduchu. [40][41]

3.5.2 Sekundární opatření

Do sekundárních opatření patří zejména selektivní nekatalytická redukce a selektivní katalytická redukce. Při selektivní nekatalytické redukci se vytvoří redukční podmínky a do kotle se vstříkuje čpavek nebo močovina, které z oxidů dusíku vytvoří elementární dusík a vodní páru. Selektivní nekatalytická redukce probíhá při teplotách mezi 900 až 1050 °C. Při selektivní katalytické redukci se používají katalyzátory z vanadu, molybdenu a wolframu, případně z jejich kombinace. Probíhají stejné reakce jako u selektivní nekatalytické redukce, ale kvůli katalyzátoru probíhají za nižších teplot (maximálně do výše 400 °C). [30]

4 Experiment

Ve fluidním kotli dochází ke spalování paliv ve fluidní vrstvě. Inertní materiál je společně s palivem nadnášen fluidizačním médiem (vzduch nebo recirkulované spaliny), který tam proudí skrze distributor vzduchu. Při vzhledu se pevné částice promíchávají s plynem a vytváří tak fluidní vrstvu, která má vlastnosti kapaliny. Inertním materiálem může být popel z paliva nebo přídatný materiál například písek či keramzit. Nadnášené materiály musí být zpracované na menší sytké částice. [42][43][44][45]

Proces fluidace nastává, když proudící médium dosáhne určité rychlosti, při které se odporová síla, kterou způsobuje reakce částic na proudící médium, vyrovná s tíhovou silou částic a dosáhne se tzv. meze fluidizace, následně se částice začínají vznášet. [43]

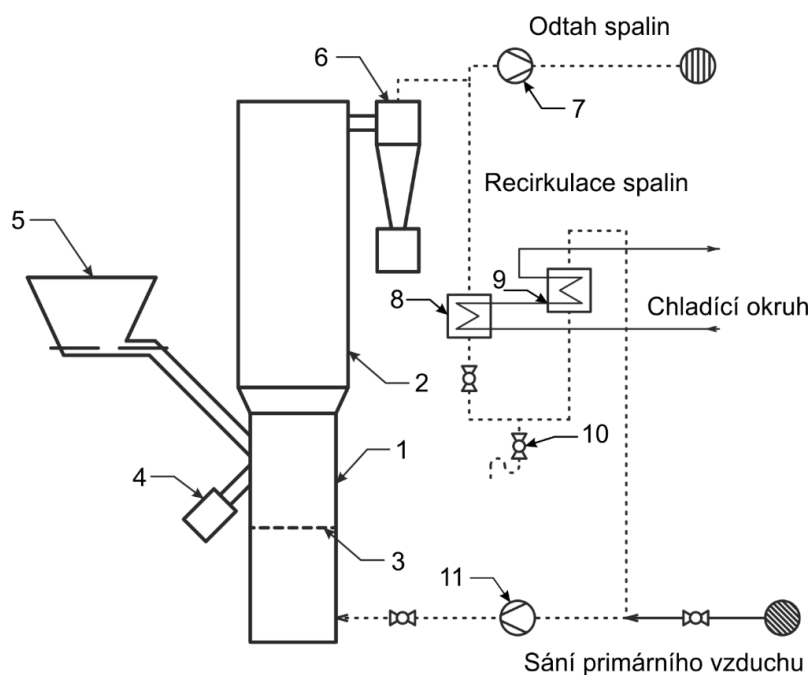
Fluidním spalováním lze spalovat širokou škálu paliv, např. uhlí, biomasu i různé odpady. Lze použít i paliva, která mají nízkou výhřevnost a v ostatních typech kotlů jsou nespalitelná. Tuhý zbytek z paliva po odhoření buď zůstává ve fluidní vrstvě, nebo jako úletové spolu se spalinami odchází spolu s plynem. Ve fluidní vrstvě se dosahuje pouze nízkých teplot, to omezuje vznik emisí NO_x ve spalinách. V porovnání s ostatními metodami spalování tuhých paliv dosahuje fluidní spalování nejvyšší efektivity a může produkovat jen velmi málo škodlivých emisí. V případě bublinkující fluidní vrstvy vznikají bubliny ve fluidizačním plynu a s rostoucím průtokem tohoto plynu se zvětšují. Při pohybu těchto bublin nastává intenzivní míchání částic s plynem v celé vrstvě. Rychlost přiváděného fluidizačního média se musí udržovat mezi mezí fluidizace a mezí úletu. Při mezi úletu proudící vzduch začíná unášet částice z fluidní vrstvy pryč. [42][44][45][46]

4.1 Cíle

- Určit závislost tvorby CO a NO_x při spalování dřevních pelet na teplotě fluidní vrstvy
- Určit závislost tvorby CO a NO_x při spalování dřevních pelet v bublinkové fluidní vrstvě na koncentraci O₂

4.2 Princip a schéma měření

Experimenty byly provedeny na laboratorním spalovacím zařízení s bublinkovou fluidní vrstvou o tepelném příkonu přibližně 30 kW. Schéma zařízení je uvedeno na Obr. 4. Při experimentech byly jako palivo použity dřevní pelety, jejichž složení je uvedeno v Tab. 10.



Obr. 4 Schéma spalovacího zařízení

Tab. 10 Složení dřevních pelet

Výhřevnost [MJ/kg]	Původní stav		Suchý vzorek bez popele			
	Voda [hm. %]	Popel [hm. %]	C [hm. %]	H [hm. %]	N [hm. %]	S [hm. %]
16,4	7,8	1,5	51,0	6,9	0,3	0,003

Dřevěné pelety jsou dopravovány šnekovým dopravníkem do spalovacího prostoru, kde následně shoří v bublinkující fluidní vrstvě, kterou tvoří keramzit. Vzniklé spaliny po průchodu spalovacím zařízením jdou do cyklonového odlučovače pevných částic, kde se oddělí popílek. Složení spalin je kontinuálně měřeno pomocí analyzátoru. Objemový podíl oxidů dusíku je měřen jako suma NO a NO₂ poté, co NO cíleně zoxiduje na NO₂ v přítomnosti katalyzátoru. Objemové podíly CO, CO₂, SO₂ a NO_x jsou měřeny pomocí NDIR analyzátoru a podíl O₂ paramagneticky. Při celém procesu je snímána teplota po celé výšce spalovacího zařízení pomocí termočlánků typu K.

4.3 Průběh měření a výsledky

Bylo provedeno pět měření, při kterých byla měřena závislost vzniku CO a NO_x na teplotě při konstantní hodnotě obsahu kyslíku (6 %) a závislost vzniku CO a NO_x na obsahu kyslíku při konstantní teplotě fluidní vrstvy (880 °C). Jednotlivá měření probíhala přibližně 20-30 min, během nich byly zaznamenávány změřené hodnoty každé 2 sekundy pomocí programu LabVIEW.

Z jednotlivých měření byla určena průměrná hodnota získaných hodnot a jejich směrodatná odchylka. Objemové podíly CO a NO_x byly změřeny v ppm, poté byly přepočteny na jednotku mg · m⁻³ podle vzorce (20) [47].

$$C_m^X = C_V^X \cdot \frac{M_X \cdot p_{ref}}{R \cdot T_{ref}} \cdot \frac{(21 - O_{2ref})}{(21 - O_{2means})} \quad [\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}], \quad (20)$$

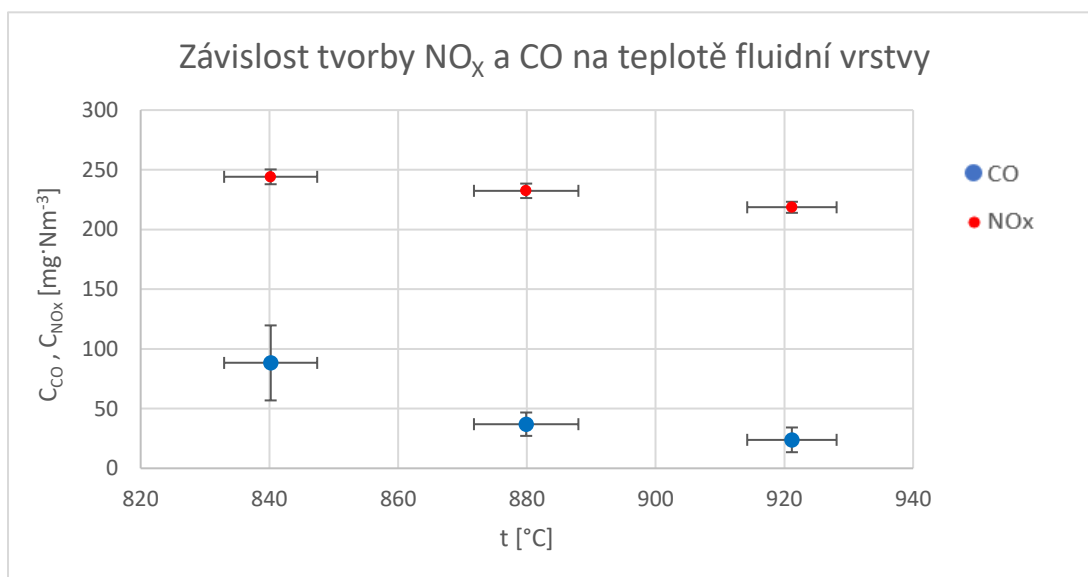
kde $p_{ref} = 101,325 \text{ kPa}$, $T_{ref} = 273,15 \text{ K}$, objemová konstanta $R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $M_{CO} = 28,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{NO_x} = 45,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
a $O_{2ref} = 11\%$.

Výsledné hodnoty i se směrodatnými odchylkami v původních změřených jednotkách i v přepočtených jednotkách jsou zaznamenány v Tab. 11.

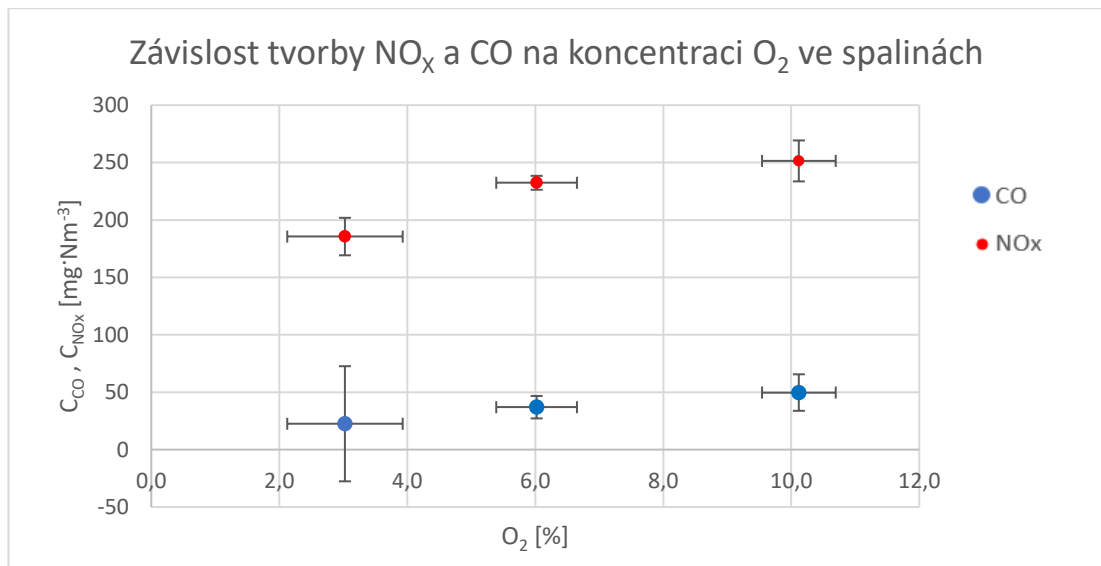
Tab. 11 Výsledné hodnoty v původních i přepočtených jednotkách

Závislost tvorby CO a NO _x na teplotě fluidní vrstvy při konstantním obsahu O ₂ = 6 %					
t [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	CO [mg · Nm ⁻³]	NO _x [mg · Nm ⁻³]
840 ± 7	6,4 ± 0,6	103 ± 37	173 ± 4	88,3 ± 31,4	244,1 ± 6,2
880 ± 8	6,0 ± 0,6	44 ± 12	170 ± 4	37,0 ± 9,8	232,4 ± 6,1
921 ± 7	5,5 ± 0,6	30 ± 13	165 ± 13	24,0 ± 10,4	218,6 ± 4,6
Závislost tvorby CO a NO _x na obsahu O ₂ při konstantní teplotě fluidní vrstvy t = 880 °C					
t [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	CO [mg · Nm ⁻³]	NO _x [mg · Nm ⁻³]
887 ± 6	3,0 ± 0,9	32 ± 1	163 ± 14	22,5 ± 50,13	185,6 ± 16,3
880 ± 8	6,0 ± 0,6	44 ± 1	170 ± 4	37,0 ± 9,8	232,4 ± 6,1
883 ± 10	10,1 ± 0,6	43 ± 1	133 ± 9	49,7 ± 15,9	251,4 ± 17,9

Výsledné závislosti pro hodnoty v přepočtených jednotkách jsou vyneseny do grafů na Obr. 5 a Obr. 6.



Obr. 5 Graf závislosti tvorby NO_x a CO na teplotě fluidní vrstvy



Obr. 6 Graf závislosti tvorby NO_x a CO na koncentraci O₂ ve spalinách

4.4 Závěr

Při tomto experimentu byly spalovány dřevní pelety v laboratorním spalovacím zařízení s bublinkovou fluidní vrstvou. Byla provedena měření závislosti vzniku CO a NO_x na teplotě fluidní vrstvy a na koncentraci O₂ ve spalinách. Ze změřených hodnot byly vytvořeny průměrné hodnoty pro jednotlivé režimy měření a stanovena směrodatná odchylka. Výsledné závislosti byly vyneseny do grafů, ze kterých lze vidět, že vznik NO_x se při rostoucí koncentraci kyslíku opravdu zvyšuje. To je dáno tím, že při větším přebytku spalovacího vzduchu je více volného kyslíku k dispozici k oxidaci palivového dusíku. Ve zkoumaném intervalu nemá teplota fluidní vrstvy výraznější vliv na tvorbu oxidů dusíku, což je dáno tím, že při spalování ve fluidní vrstvě vznikají oxidy dusíku z většiny palivovým mechanismem, který není na teplotě příliš závislý.

5 Závěr

Bylo ověřeno, že palivové vlastnosti biomasy výrazně ovlivňují proces jejího spalování i množství a typ vzniklých emisí. Oproti ostatním palivům má vyšší obsah vody a musí se proto vysoušet, aby se zvýšila její výhřevnost. Oproti ostatním palivům má vysoký obsah prchavé hořlaviny. Při jejím spalování se také musí myslet na to, že biomasa má nízké teploty měknutí popelovin. Aby se předešlo problémům při spalování musí být spalovací teploty nižší než teploty měknutí popelovin.

Bylo zjištěno, že oxidy dusíku přispívají ke vzniku skleníkových efektů a mají vliv na změnu skladby rostlinného i živočišného ekosystému. Na lidský organismus působí už při nízkých koncentracích podrážděním očí a horních cest dýchacích. Při větších koncentracích a delším působení mohou způsobit změny funkce plic i nádorová onemocnění.

Limitní hodnoty emisí NO_x určuje vyhláška č. 415/212 Sb. Hodnoty těchto limit se liší podle celkového jmenovitého tepelného příkonu stacionárního zdroje. Kdy nejpřísnější limity jsou pro zdroje s nejvyšším výkonem.

K redukci emisí NO_x se používají primární a sekundární opatření. Primární opatření potlačují vznik NO_x už při samotném spalování, princip sekundárních opatření spočívá v rozkladu již vzniklých NO_x . Tyto metody se různě kombinují, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti. Nejvhodnějším opatřením je stupňovitý přívod vzduchu, kdy se vznik NO_x omezuje snížením dostupnosti kyslíku v plameni a snížením maximální teploty plamene.

Bylo zjištěno, že NO_x mohou vznikat třemi mechanismy, podle kterých se rozdělují, jsou to termický, promptní a palivový mechanismus. Protože při spalování biomasy se obvykle dosahuje nižších teplot, vzniká nejvíce palivových NO_x . Palivové NO_x jsou nejvíce závislé na koncentraci kyslíku. S rostoucí koncentrací O_2 ve spalínách by mělo vznikat více NO_x , to je dáno tím, že je k dispozici více volného kyslíku k oxidaci palivového dusíku. Tato závislost byla potvrzena při spalování dřevních pelet v bublinkové fluidní vrstvě. Byla také ověřována rostoucí závislost tvorby NO_x na teplotě fluidní vrstvy. Tato závislost se ve zkoumaném intervalu teplot nepotvrdila, pravděpodobně proto, že palivový mechanismus není na teplotě příliš závislý.

Seznam zdrojů

- [1] VOBOŘIL, David. *Biomasa - využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/elektrina/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody?fbclid=IwAR3l-kOPKRXRsSqcqKfmR6g3DVxF3QR0jQ6cdRpYoNb4oFzLpZWMOgLurXg>
- [2] *Možnosti energetického využití biomasy: ukázka praktických opatření z Akčního plánu pro biomasu v ČR na období 2012-2020*. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2013. ISBN 978-80-7434-122-9.
- [3] *Energetika: energetický zákon, zákon o podporovaných zdrojích energie, zákon o hospodaření energií : 24 prováděcích vyhlášek ke všem zákonům : redakční uzávěrka ..* Ostrava: Sagit, 2011-. ÚZ. ISBN 978-80-7488-325-5.
- [4] ŠŤASTNÝ, Vítězslav a kolektiv. *Biomasa pro energetické účely* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: https://www.energetikainfo.cz/33/biomasa-pro-energeticke-ucely-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4Ev1_nn3lxjM1iTn7Bh8qvG2MB8q2Z8oGSQ/
- [5] *Jaká biomasa je vhodná pro spalování v moderních automatických kotlích?* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.viessmann.cz/cs/rady-a-tipy/biomasa-pro-spalovani-v-kotlich.html>
- [6] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Pavel JANÁSEK. *Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <http://www.biomasa-info.cz/cs/doc/prirucka1.pdf>
- [7] WEGER, Jan. *Biomasa jako zdroj energie* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>
- [8] *Energie z biomasy. Svaz podnikatelů pro využití energetických zdrojů* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <http://www.spvez.cz/pages/OZE/biomasa.htm>
- [9] KRÁTKÝ, Lukáš a Tomáš JIROUT. *Moderní trendy předúprav biomasy: pro intenzifikaci výroby biopaliv druhé generace*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2015. ISBN 978-80-01-05720-9.
- [10] MURTINGER, Karel a Jiří BERANOVSKÝ. *Energie z biomasy*. Brno: Computer Press, 2011. Stavíme. ISBN 978-80-251-2916-6.
- [11] *Celulóza. Mezi stromy* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.mezistromy.cz/slovník/celuloza>
- [12] *Hemicelulosa. Leporelo.info* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://leporelo.info/hemicelulosa>
- [13] MAŠEK, Ján. *Stavba dřeva: Chemické složení dřeva* [online]. 2007/2008 [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/8339766-Stavba-dreva-chemicke-slozeni-dreva-ustav-nauky-o-dreve.html>

- [14] Lignin. *Mezi stromy* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.mezistromy.cz/slovník/lignin>
- [15] Pryskyřice. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Pryskyřice>
- [16] Biochemie:Sacharidy. *Moje chemie* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.mojechemie.cz/Biochemie:Sacharidy#Celul.C3.B3za>
- [17] WAGNER, Vladimír. Dovezená dřevní hmota nahrazuje uhlí nejen v Dánsku – schyluje se k dalšímu zelenému průšvihů?. *O Energetice* [online]. 21.2.2017 [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/nazory/dovezena-drevni-hmota-nahrazuje-uhli-nejen-dansku-schyluje-se-k-dalsimu-zelenemu-prusvihu/>
- [18] ZÁRYBNICKÁ, Michaela. *Biomasa - obnovitelný zdroj energie* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: https://kke.zcu.cz/export/sites/kke/old_web/_files/projekty/enazp/13/IUT/06_3_Biomasa_-_Obnovitelny_zdroj_energie_-_Zarybnicka_-_P1.pdf
- [19] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Pavel JANÁSEK. *Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy: studie v rámci projektu Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2006. ISBN 80-248-1207-x.
- [20] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-86534-06-5.
- [21] Přehled energetických plodin, jejich vlastnosti a přepočty jednotek. *Tzbinfo* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/98-prehled-energetickych-plodin-jejich-vlastnosti-a-prepocety-jednotek>
- [22] Výhřevnosti paliv. *Tzbinfo* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/11-vyhrevnosti-paliv?r=1&p=1>
- [23] MALAŤÁK, Jan a Petr VACULÍK. *Biomasa pro výrobu energie*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2008. ISBN 978-80-213-1810-6.
- [24] HRDLIČKA, Jan. Biomasa a uhlí v kotlích malých výkonů. *Tzbinfo* [online]. 28.7.2014 [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/11527-biomasa-a-uhli-v-kotlich-malych-vykonu>
- [25] Problematika stanovení charakteristických teplot tavitelnosti popela biomasy. *Chemické listy* [online]. (107) [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/15224937-Problematika-stanoveni-charakteristickych-teplot-tavitelnosti-popela-biomasy.html>
- [26] ŠKORPÍK, Jiří. Biomasa jako zdroj energie, *Transformační technologie*, 2006-10, [last updated 2011-08]. Brno: Jiří Škorpík, [on-line] pokračující zdroj, ISSN 1804-8293. Dostupné z <http://www.transformacni-technologie.cz/03.html>.

- [27] Jak funguje výroba energie z biomasy. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobni-zdroje/obnovitelne-zdroje/biomasa-1/flash-model-jak-funguje-vyroba-energie-z-biomasy>
- [28] Oxidy dusíku (NOx/NO2). *Integrovaný registr znečišťovatelů* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/79>
- [29] KOLONIČNÝ, Jan, Veronika BOGOCZOVÁ a Jiří HORÁK. *Postupy správného topení*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2010. ISBN 978-80-248-2255-6.
- [30] Snižování emisí NOx. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [31] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Michal BRANC. *"Ekologické aspekty záměny fosilních paliv za biomasu": studie v rámci projektu "Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy"*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1595-4.
- [32] Oxidy dusíku (NOx/NO2). *Integrovaný registr znečišťovatelů* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- [33] Tvorba škodlivin při spalování. *VŠB - Technická univerzita Ostrava: Výzkumné energetické centrum* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <http://vec.vsb.cz/katalog-obrazku/clanek-115/201-tvorba-1.pdf>
- [34] HAVEL, Milan, Vít VEBR a Petr VÁLEK. Oxidy dusíku. *Arnika* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/oxidy-dusiku>
- [35] HORBAJ, Peter. Vznik oxidov dusíka a ich vplyv na rozpad ozónovej vrstvy. *Chemické listy* [online]. 1997(91) [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_10_833-839.pdf
- [36] Oxid dusnatý. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_dusnat%C3%BD
- [37] STAF, Marek. Technologie ochrany ovzduší: Přednáška č. 6. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~stafm/Staf%20Marek%20-%20Pedagogika/Technologie%20ochrany%20ovzdu%c5%a1%c3%ad%20-%20N216006/Rok%202019/Tisk%20-%20Staf;%20Technol%20ochrany%20ovzd;%206.pdf>
- [38] IBLER, Zdeněk. *Technický průvodce energetika*. Praha: BEN - technická literatura, 2002. ISBN 80-7300-026-1.
- [39] Vyhláška č. 415/2012 Sb.: Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. *Zákony pro lidi.cz* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415>

- [40] MLADENOVÍČ, Milica, Milijana PAPRIKA a Ana MARINKOVIĆ. *Denitrification techniques for biomass combustion* [online]. 3.11.2017 [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117314156#s0010>
- [41] Ochrana ovzduší. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*[online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/ovzdusi/viden.htm>
- [42] Fluidní kotle. *Kovosta-fluid* [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <http://www.kovosta.cz/fluidni-kotle.html>
- [43] ANDREOVSKÝ, Jan. *Spalování paliv - Kotle* [online]. In: . [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzdusi/seminar2/10_dil_5b_tisk_andreovsky.pdf
- [44] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle - 2. část. *Tzbinfo* [online]. 2.4.2012 [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [45] HRDLIČKA, Jan: Fluidní kotel na biomasu s inertní náplní Liapor. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy X“, VUT v Brně, 2009, ISBN 978-80-214-4027-2
- [46] HARTMAN, Miloslav, Karel SVOBODA, Otakar TRNKA a Zdeněk BERAN. Reaktory s cirkulující fluidní vrstvou. *Chemické listy*[online]. 26.2.1999, 1999(93) [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/1999_12_788-793.pdf
- [47] HRDLIČKA, Jan, Pavel SKOPEC a František HRDLIČKA. *Emission factors of gaseous pollutants from small scale combustion of biofuels* [online]. 9.10.2015 [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.techlib.cz/science/article/pii/S0016236115009928>

Seznam obrázků

Obr. 1 Schematické znázornění části řetězce celulózy [10].....	13
Obr. 2 Graf závislosti výhřevnosti na obsahu vody [18]	19
Obr. 3 Tvorba NO _x v závislosti na teplotě [33].....	29
Obr. 4 Schéma spalovacího zařízení.....	38
Obr. 5 Graf závislosti tvorby NO _x a CO na teplotě fluidní vrstvy	40
Obr. 6 Graf závislosti tvorby NO _x a CO na koncentraci O ₂ ve spalinách	41

Seznam tabulek

Tab. 1 Vlhkosti vybraných druhů biomasy [19].....	18
Tab. 2 Příklady výhřevnosti vybraných druhů biomasy [21][22]	20
Tab. 3 Obsah popela v sušině a podíl prchavých složek hořlaviny pro vybrané druhy biomasy a pro hnědé a černé uhlí [19].....	21
Tab. 4 Vlastnosti hořlaviny tříděného hnědého uhlí a vybraných druhů pelet z biomasy [24].....	22
Tab. 5 Charakteristické teploty popelovin biomasy a hnědého uhlí [24]	23
Tab. 6 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [20][26].....	24
Tab. 7 Vhodnost aplikace různých způsobů konverze biomasy k energetickým účelům [20].....	25
Tab. 8 Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu 50 MW a vyšším pro biomasu [39]	34
Tab. 9 Specifické emisní limity pro stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW pro biomasu [39].....	34
Tab. 10 Složení dřevních pelet	38
Tab. 11 Výsledné hodnoty v původních i přepočtených jednotkách.....	40