



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

**TEPELNÝ ROZKLAD TUHÝCH BIOPALIV A
SOUVISEJÍCÍ GENEROVÁNÍ JEMNÝCH ČÁSTIC**

THERMAL DECOMPOSITION OF SOLID BIOFUELS AND ASSOCIATED FINE PARTICLE
GENERATION

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Tomáš Sitek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2024

Abstrakt

I přes jinak nesporné výhody je spalování biomasy spojeno s významnými emisemi jemných částic. Odlišné chování různých druhů biomasy při tepelném rozkladu lze do jisté míry vysvětlit odlišným složením, tj. různým obsahem celulózy, hemicelulózy a ligninu. Hlavní náplní práce bylo nalezení emisních charakteristik těchto tří složek při ohřevu v termogravimetrickém analyzátoru. Sledovanými proměnnými byla rychlost ohřevu a obsah kyslíku ve spalovací atmosféře. Výstupem je pak závislost hmotnosti vzorku a také příslušné distribuce částic na teplotě. Z výsledků jsou patrné značné rozdíly mezi jednotlivými vzorky, obecně však nejvyšších emisí dosahuje pyrolýza celulózy. Vyšší obsah kyslíku ve spalovací atmosféře a nižší rychlosti ohřevu způsobují dřívější rozklad vzorku a snižují emise částic. Následuje zhodnocení přenositelnosti na vzorek reálné biomasy na základě jejího známého složení prostým váženým aritmetickým průměrem. V práci lze nalézt také přínosné poznatky z odběru částic a vizualizace elektronovým mikroskopem, doplněné o snímky částic z pyrolýzy vybraných vzorků.

Klíčová slova:

biomasa, pevné částice, spalování, pyrolýza, TGA

Abstract

Despite otherwise indisputable advantages, biomass burning is associated with significant emissions of fine particles. The different behavior of dissimilar types of biomass during thermal decomposition can be explained to some extent by the different composition, i.e. the different content of cellulose, hemicellulose and lignin. The main aim of this work was to find the emission characteristics of these three components during heating in a thermogravimetric analyzer. The monitored parameters were the heating rate and the oxygen content in the combustion atmosphere. The output is the dependence of the sample mass and also the corresponding distributions of particles on the temperature. The results show considerable differences between the individual samples, but in general the pyrolysis of cellulose produces the highest particle emissions. Higher oxygen content in the combustion atmosphere and lower heating rates cause earlier sample decomposition and reduce particulate emissions. This is followed by an evaluation of the transferability to a sample of a real biomass based on its known composition using a simple weighted arithmetic mean. Useful information on particle sampling and electron microscope visualization, supplemented by images of particles from the pyrolysis of selected samples can also be found in this work.

Key words:

Biomass, Particulate matter, Combustion, Pyrolysis, TGA

Bibliografická citace

SITEK, Tomáš. Tepelný rozklad tuhých biopaliv a související generování jemných částic. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/154879>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Jiří Pospíšil.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto dizertační práci vypracoval samostatně pod vedením pana doc. Ing. Jiřího Pospíšila, Ph.D. Uvedl jsem všechny literární prameny, publikace a další zdroje, ze kterých jsem čerpal. Fakt!

.....

Tomáš Sitek
29. února 2024

Poděkování

Mé poděkování patří jmenovitě Jánmu Poláčikovi, který mě jako první přivedl na myšlenku pokračovat ve studiu, Ladislavu Šnajdárkovi a Petru Kracíkovi za jejich erudované rady ohledně čehokoli, Haně Lisé za odměření složení plynů a občasné zkorigování mých laických pohledů na chemické problémy a Jiřímu Svobodovi ze Šakvic (znáte z TV) za téměř ochotnou výpomoc při řešení praktičtějších záležitostí. Velký dík patří také mému vedoucímu doc. Ing. Jiřímu Pospíšilovi, Ph.D. za jeho benevolentní přístup ke svým doktorandům, který se mu pevně doufám nikdy nevyjmí. Zmínit musím také zběhlého kolegu Patrika Elbla, který však dodnes mívá pochopení pro rozvíjení nesmyslných ale i zcela relevantních energetických diskuzí. Druhým bratrem ve zbrani je starší, o půl roku později narozený kolega a odborník na spalovací procesy Jakub Lachman jenž mi nejednou pomohl utřídit si myšlenky tzv. vrba efektem. Sice si taktéž těsně nechal utéct jedinečnou příležitost odevzdat práci 29. února, ale řešením podobných problémů spjatých se svou dizertační prací se významně podílel na podobě tohoto magnum opus. Jinak patří dík všem ostatním zaměstnancům Energetického ústavu za příjemné a tvůrčí pracovní prostředí a také čerstvé doktorce Veronice Skočkové, bez jejíž pomoci by práce vznikla o několik týdnů dříve. Děkuji i členům rodiny, kteří si chvíli před odevzdáním našli čas opravit překlepy a ještě přidat více či méně přínosné poznatky. S, čárkami, ale, asi, nikdy, nebudu, kamarád.

A jen tak pro zajímavost, kterakkoli vyskloňované slovo částice je v práci použito celkem 675×. Tato práce je tedy minimálně ze 2 % tvořena částicemi.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Aerosoly v ovzduší	9
2.1	Velikostní distribuce částic.....	9
2.2	Chování částice v plynném prostředí.....	13
2.3	Ekvivalentní průměr	18
2.4	Fyzikální procesy aerosolových částic	19
3	Účinky částic na dýchací soustavu	21
4	Metody měření koncentrace aerosolů	26
5	Biomasa.....	28
5.1	Termický rozklad biomasy	29
5.2	Termický rozklad celulózy, hemicelulózy a ligninu	30
5.3	Vznik částic při termolýze biomasy	32
6	Analýza a zhodnocení poznatků	34
7	Použité metody.....	35
7.1	Zkoumané vzorky	37
7.2	Obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu v biomase	38
7.3	Morfologie částic	39
8	Přípravná měření.....	40
8.1	Dopravní zpoždění.....	40
8.2	Hmotnost vzorku a ředění.....	40
8.3	Opakovatelnost měření	41
8.4	Slepý vzorek	42
8.5	Částice o průměrech mimo měřený rozsah.....	42
8.6	Oxidace uhlíku.....	43
8.7	Změna distribuce a ztráty částic v přívodní trubici	44
8.8	Odběr částic pro studium morfologie	46
9	Specifické křivky emisí částic při termolýze vybraných látek	49
9.1	Průběh emisí částic při pyrolýze.....	50
9.2	Vliv obsahu kyslíku	61
9.3	Vliv rychlosti ohřevu	67
10	Predikce emisí dřevin na základě známého obsahu CHL.....	74
10.1	Porovnání komerčních a připravených složek.....	74
10.2	Simulované a směsné vzorky	76
11	Morfologie částic	78
12	Závěr	80
13	Bibliografie	82
14	Seznam publikací autora	87
15	Seznam použitých zkratk	89
16	Seznam použitých symbolů	90
17	Seznam obrázků	92
18	Seznam tabulek	94
19	Seznam externích příloh	95
20	Přílohy.....	96
20.1	Doplňující fotografie	96
20.2	Hrubý rozbor paliv.....	99
20.3	Měření obsahu celulózy, hemicelulózy a ligninu v biomase.....	101
20.4	Doplňující grafy a výsledky	102

1 Úvod

Ovzduší okolo nás obsahuje obrovské množství drobných, okem neviditelných částic. I v čistém venkovním vzduchu se v jednom metru krychlovém nachází více částic než lidí na planetě Zemi. V průběhu života tak dýchací soustava člověka může přijít do styku s až těžko představitelnými 2 000 000 000 000 000 (dvěma biliardami) prachových částic [1]. Zatímco jediná částice je prakticky neškodná, spojenými silami dokáží člověku přinášet všemožné zdravotní komplikace. Částice v ovzduší také snižují průzračnost vzduchu, ovlivňují vznik srážek i elektrickou vodivost vzduchu a díky odrazu slunečního svitu mohou některé z nich zpomalovat globální oteplování, což je ale zřejmě jediný pozitivní efekt [2].

Poléťavý prach byl, je a vždy bude součástí naší atmosféry, a respirační systém člověka se na něj dávno adaptoval. Z obrovského počtu vdechnutých částic se jich jen malá část usadí v dýchacím ústrojí, a ještě méně jich v těle zůstává dlouhodobě díky samočisticím mechanismům plic. Tyto procesy jsou však vůči velmi malým částicím poměrně neúčinné, přičemž právě takové částice jsou produkovány během většiny spalovacích procesů, navíc často obohacené o zdraví škodlivé sloučeniny. Biomasa se jeví jako perspektivní obnovitelný zdroj v podmínkách České republiky, zejména pro lokální vytápění domácností. Jedním z palčivých problémů této technologie jsou však stále vysoké emise jemných částic, které zhoršují kvalitu ovzduší kolem nás.

Částice všech průměrů menších než 10 μm se souhrnně označují jako PM_{10} , analogicky se používá označení $\text{PM}_{2,5}$ a PM_1 . Pro částice o průměrech 1–100 nm se vžil označení ultrajemné částice či nanočástice (lze použít i $\text{PM}_{0,1}$) [3]. Ze všech emisí částic PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$, vypouštěných člověkem do ovzduší, představují částice ze spalování naprostou většinu. Mezi spalovací procesy lze totiž zahrnout jak lokální vytápění domácností, tak i část emisí z průmyslu a dopravy. Vytápění domácností bylo v České republice v roce 2021 zodpovědné za 70, respektive 84 % hmotnosti částic PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$, mnohonásobně více než například veřejná energetika (1,8 a 1,6 %) [4]. Statistika bohužel neuvádí, jakou část emisí z lokálního vytápění domácností zaujímá vytápění biomasou, ve zmíněných podílech jsou totiž zahrnuty také emise z vytápění tuhými palivy a zemním plynem. Dle nejnovějšího šetření ENERGO 2021 využívá palivové dřevo k nějakému účelu (vytápění, vaření či ohřev vody) 17,9 % domácností (7,0 % jako hlavní a 10,9 % jako vedlejší zdroj). Dřevěné pelety a brikety jsou palivem u dalších 2,0 % domácností [5]. Těžba i spotřeba palivového dříví v domácnostech však v posledních letech zažívá znatelný nárůst a lze předpokládat, že při postupném omezování uhlí a uhelných produktů se jeho podíl bude nadále zvyšovat [6].

Spalování biomasy má oproti fosilním palivům nesporné výhody. Zanedbáme-li emise při těžbě a dopravě (což ale ve většině případů není správné), lze ji označit jako CO_2 neutrální. Emise síry (v podobě SO_2 či SO_3) a dusíku (NO , N_2O ad.) jsou také ve většině případů nižší, u spalování dřeva až zanedbatelné. Problémem tak zůstávají produkty nedokonalého spalování: oxid uhelnatý a poléťavý prach, které lze snižovat optimalizací spalovacího procesu, a také výběrem vhodného paliva. Ve spalovacích zařízeních jsou částice prachu považovány za škodliviny, jejichž úniky do atmosféry chceme co nejvíce minimalizovat. Existují však procesy (např. zplyňování), které naopak cílí k co nejvyšším výtěžkům kapalné a plynné frakce k dalšímu využití. I při výrobě dřevěného uhlí či torrefakci pelet je uvolňování těchto těžkých látek zásadní, neboť se z něj vyvozuje konec procesu a kvalita výsledného produktu. V obou případech je vhodné znát reakce anebo alespoň závislosti a trendy emisí částic při tepelném rozkladu paliva [7].

Stanovené cíle práce jsou:

- nalezení specifických křivek emisí jemných částic při teplem rozkladu celulózy, hemicelulózy a ligninu (CHL) v závislosti na rychlosti ohřevu a obsahu kyslíku ve zkušební atmosféře,
- model emise částic z reálného vzorku paliva na základě obsahu CHL,
- vyhodnocení změn morfologie jemných částic v průběhu ohřevu vzorku v termogravimetrickém analyzátoru (TGA).

Předložená práce se tedy zabývá třemi faktory, jež lze při ohřevu biomasy ovlivnit. V první řadě to je výběr samotného paliva, dále rychlost ohřevu paliva a obsah kyslíku v atmosféře okolo něj. Je všeobecně známo, že některá paliva se vyznačují horšími emisními charakteristikami a nejinak je tomu v případě různých druhů biomasy, kterých existuje nepřehledné množství. Není ekonomicky a časově výhodné a vlastně ani reálně vystihnout chování všech typů biomasy. Přesto se každá skládá z víceméně podobných strukturních složek: celulózy, hemicelulózy, ligninu, vody a nespalitelných popelnatých látek. Ačkoli se proudem vzduchu mohou do spalínovodu dostat i kusy popela či nespáleného paliva, pouze první tři se podílejí na tvorbě částic za jakýchkoli podmínek. Studium izolovaných složek tak může poskytnout cenné informace o chování reálné biomasy dřív, než se vůbec dostane do žáru kotle.

V závislosti na velikosti kusu paliva se jeho různé části mohou zahřívat zcela rozdílnými rychlostmi. Na povrchu může tato rychlost dosahovat i stovek Kelvinů za sekundu, a zatímco zakrátko je povrch zcela zuhelnatěn, zůstává střed polena v podstatě intaktní. Mnohdy je ale volbou provozovatele, jakou rychlost ohřevu zvolí s ohledem na kvalitu a rentabilitu procesu. Ovlivňovat může také množství kyslíku okolo paliva, jenž umožní jeho oxidaci, a tudíž exotermickou reakci. To může být pozitivem (na tomto principu jsou koneckonců postaveny všechny kotle), ale také negativem, pokud tímto ztrácí množství konečného produktu.

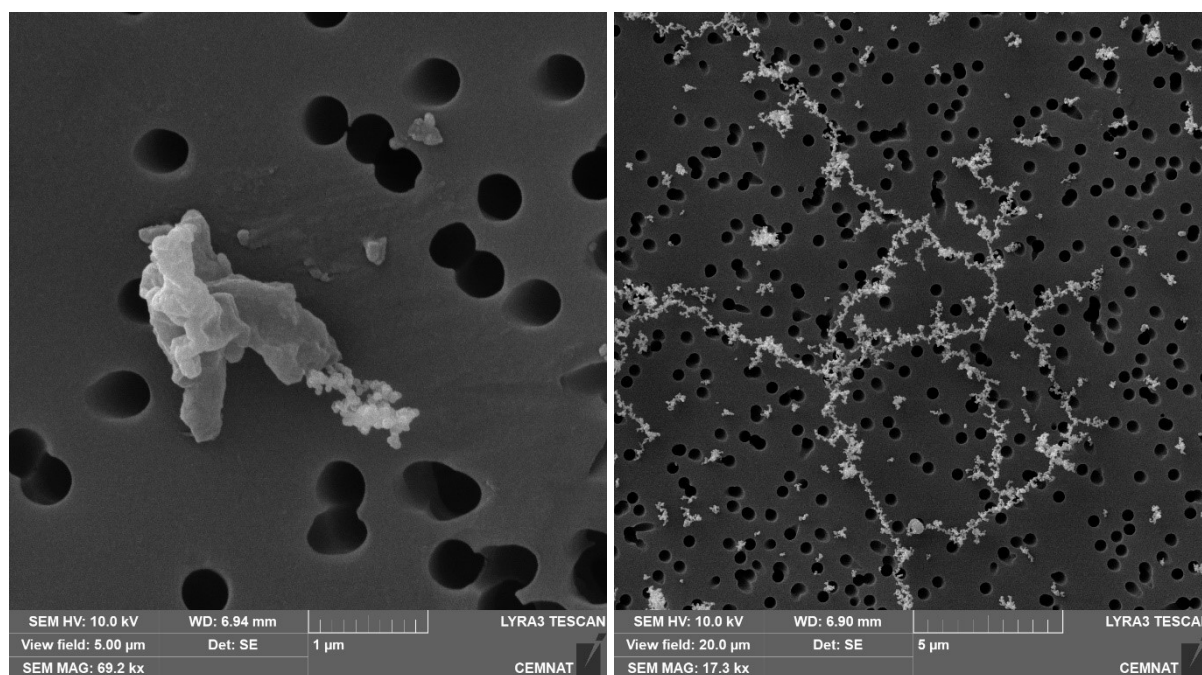
Z důvodu značné nahodilosti spalovacích procesů je práce řešena pouze v laboratorním měřítku za striktně sledovaných a opakovatelných podmínek. Ještě před přechodem do makro měřítko je však třeba ověřit, jestli vůbec lze předpovídat tepelný rozklad emise pouze na základě známého obsahu celulózy, hemicelulózy a ligninu ve vzorku a chování těchto tří složek, čemuž se věnuje druhý cíl práce. Dá se říci, že pokud nebude nalezeno řešení za těchto podmínek, nebude přenos do reálného provozu příliš nadějný.

Sledované částice jsou vcelku abstraktním objektem – pouhým okem je nikdo nikdy neviděl a ani neuvidí, a při jejich studiu se tedy musíme spoléhat na různé čítače, jež nám o nich ale mnohdy kromě přibližné velikosti a případně také počtu mnoho neřeknou. A jelikož na rozdíl od pověstného Bohuša nám nestačí věřit v jejich existenci, ačkoli jsme je nikdy neviděli, zaměřuje se třetí cíl jejich vizualizaci pomocí elektronového mikroskopu. Komínem běžného kotle na tuhá paliva se do ovzduší dostávají částice všemožných tvarů, které jsou důsledkem principu jejich vzniku anebo podmínkami při spalování. V laboratorních podmínkách lze pozorovat rozdíly v morfologii částic vznikajících tepelným rozkladem mezi jednotlivými vzorky i v průběhu postupného ohřevu.

2 Aerosoly v ovzduší

Termínem aerosol jsou označovány polévaté částice pevného či kapalného skupenství rozptýlené v plynu. Vlastnosti částic jsou nejvíce ovlivňovány jejich rozměry, tvarem, hustotou, hygroskopicitou, případně elektrickými vlastnostmi. Velikost aerosolových částic se pohybuje od zhruba 1 nm (shluk několika málo molekul) po částice viditelné pouhým okem velikosti asi 100 μm . Částice větší již příliš rychle sedimentují a jejich doba setrvání v atmosféře je nízká. Spodní hranice není přesně definována, neboť chování a vlastnosti takto malých částic se stále více podobají chování a vlastnostem částic plynu [1].

Častým způsobem vzniku aerosolů je kondenzace původně plynných sloučenin. Takové částice se pak často vyznačují kulovým tvarem díky povrchovému napětí kapalně fáze. Za příhodných podmínek mohou částice dále tuhnout do fáze pevné, přičemž si zachovávají kulový tvar. Tímto způsobem se tvoří velká část částic produkovaná spalovacími procesy. Částice vzniklé přímo z plynné fáze se označují jako primární. Při vzájemných srážkách se mohou dvě částice spojit a vytvořit tzv. aglomerát, což je často nepravidelné seskupení více primárních částic. Na obrázku 2.1 vlevo jsou zobrazeny dvě částice odlišné morfologie. Menší částice vpravo je typickým příkladem aglomerátu, složeného z primárních částic okolo 50 nm v průměru. Na pravém obrázku je extrémní příklad „řetízků“ částic, které mohou dosahovat délky stovek mikrometrů. Kvůli mechanické erozi zemského povrchu se uvolňují částice do ovzduší bez změny fáze, převážně větších rozměrů (nad 0,5 μm v průměru). U takovýchto částic pak převažuje nepravidelý tvar [1].



Obrázek 2.1. Příklad aerosolových částic ze spalování biomasy.

2.1 Velikostní distribuce částic

Jednou ze základních charakteristik aerosolů je jejich početní koncentrace na objemovou jednotku plynu (nejčastěji jako $\#\cdot\text{m}^{-3}$ či $\#\cdot\text{cm}^{-3}$). Je-li známa početní koncentrace příslušné částice dané velikosti, lze za předpokladu kulového tvaru dále spočítat koncentraci měrného povrchu ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$) a koncentraci objemovou ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$), která po vynásobení hustotou udává koncentraci hmotnostní ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Zejména v případě početní koncentrace je důležité uvádět měřený interval velikostí, jelikož se zmenšujícím se průměrem počet částic obvykle velice

rychle roste. Jsou-li v daném objemu pouze částice stejných, případně velice podobných velikostí, hovoříme o aerosolu monodisperzním. Přirozeně v ovzduší se však vyskytuje aerosol polydisperzní, v němž lze nalézt částice z prakticky celého dříve definovaného intervalu [1].

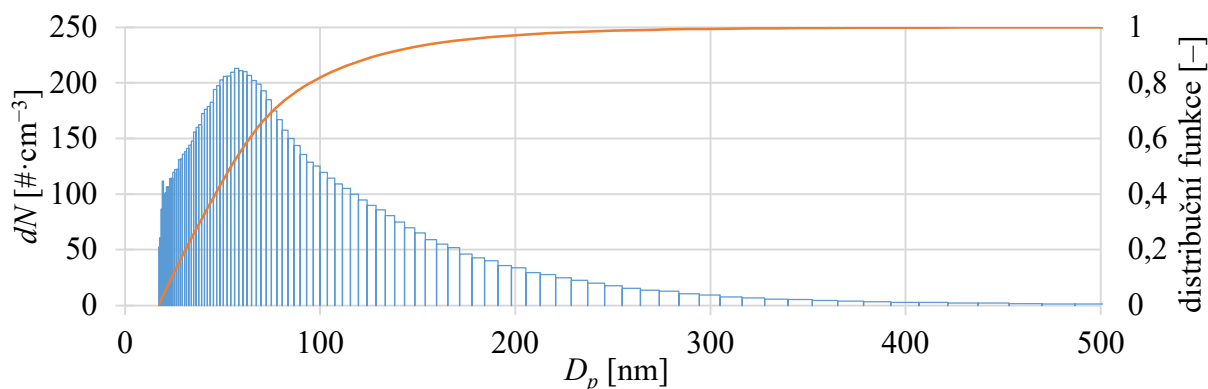
Častým grafickým vyjádřením polydisperzního aerosolu je velikostní distribuce částic, což je závislost některé charakteristické veličiny na průměru částic D_p . Hrubým výstupem z přístroje měřícího početní koncentraci je zaznamenaný počet impulsů C v daném intervalu (neboli kanálu). Na základě známého průtoku plynu přístrojem lze jednoduše spočítat početní koncentraci dN :

$$dN = \frac{dC}{V \cdot dt}, \quad (1)$$

kde dN [$\# \cdot \text{m}^{-3}$] je početní koncentrace částic,
 C [-] je počet impulsů zaznamenaných za čas t [s],
 V [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] je objemový průtok plynu.

Označení dN pro početní koncentraci (a analogicky dS pro povrchovou, dV pro objemovou a dM pro hmotnostní) vyjadřuje koncentraci v daném intervalu v rozmezí průměrů D_p až $D_p + dD_p$, kde dD_p je teoreticky nekonečně malá šířka intervalu. Reálné měřicí přístroje však zpravidla měří diskrétní hodnoty koncentrací pro určitý interval velikostí. Čím užší interval, tím více se bude výsledná křivka podobat hladké funkci.

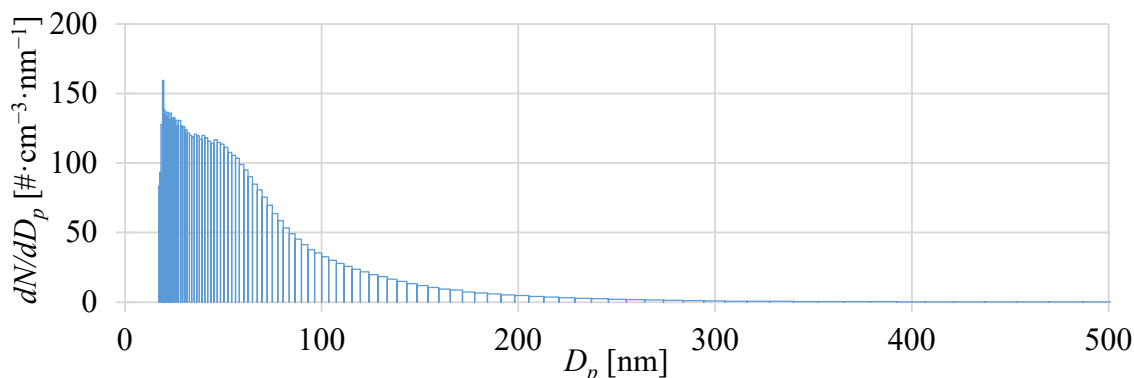
Distribuci aerosolu vzduchu často nejlépe popisuje lognormální rozdělení. Navíc, jak již bylo zmíněno, velikostní rozsah aerosolů je široký několik řádů a díky tomu by nebylo vhodné, pokud by měl každý měřicí interval stejnou šířku. Namísto toho širší intervalů měřících přístrojů narůstá dle určité logaritmické funkce. Rozdíl v šíři kanálů je patrný při lineárním zobrazení na obrázku 2.2. V tomto zobrazení je součet všech kanálů roven celkové koncentraci, nicméně hodnoty pro nejmenší částice splývají a jsou špatně čitelné. Do grafu byla také přidána distribuční funkce daného rozdělení a označuje podíl částic menších než příslušná velikost částice. Hodnota 0,5 (neboli medián) přísluší velikosti 54 nm. Je tedy vidět, že ani plocha intervalů není zobrazena korektně (plocha napravo i nalevo od velikosti 54 nm by měla být stejně velká).



Obrázek 2.2. Příklad početní distribuce aerosolu.

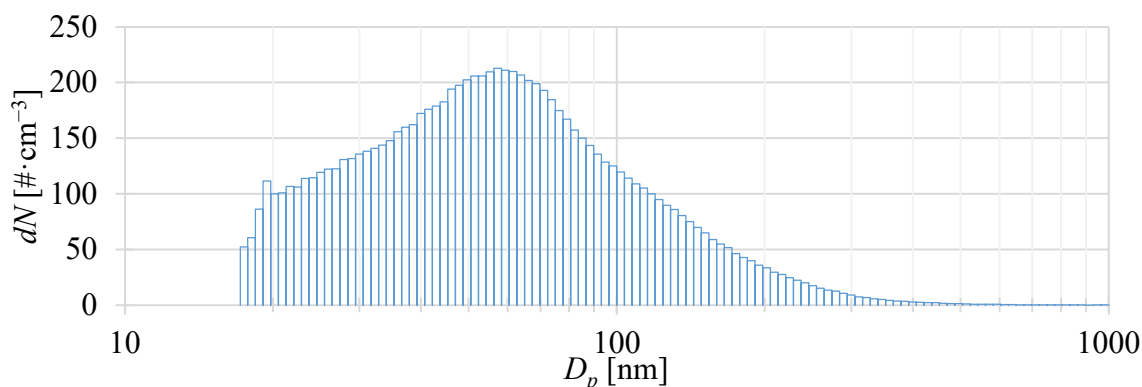
Počet částic v každém intervalu je závislý na jeho šíři. Konkrétní hodnoty koncentrací tedy budou výrazně záviset na šířce intervalů. Z tohoto důvodu je pro porovnání měření z různých přístrojů vhodné odstranit závislost na šířce intervalu, a to znormalizováním, tj. vydělením hodnoty naměřené koncentrace šířkou intervalu. Na obrázku 2.3 byla data z předchozího obrázku znormalizována na 1 nm. V tomto zobrazení jsou užší intervaly oproti předchozímu zvýrazněny, širší naopak potlačeny. Změnil se také průměr, medián i modus, součet sloupců neodpovídá skutečné celkové koncentraci. Velikost 54 nm však dělí plochu na

dvě identické poloviny. Pokud jsou uváděny veličiny charakterizující statistické rozdělení, myslí se tím zpravidla hodnoty bez lineární normalizace.



Obrázek 2.3. Příklad lineárně normalizované početní distribuce aerosolu.

Je-li měřený interval širší než několik řádů, je užitečné použít logaritmickou osu x. Na obrázku 2.4 je zřetelně zobrazen kompletní měřený rozsah se správnými hodnotami.



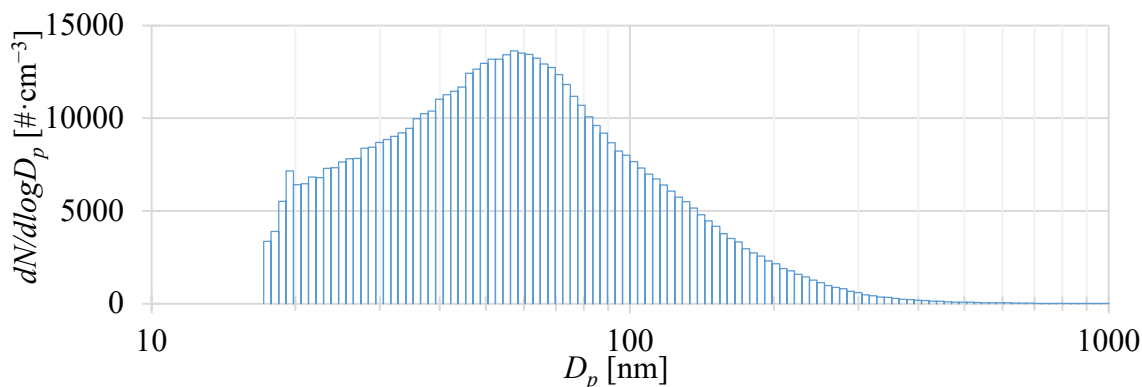
Obrázek 2.4. Příklad početní distribuce aerosolu v logaritmickém zobrazení.

Chceme-li, aby plocha sloupců odpovídala i v lognormálním zobrazení, je třeba provést logaritmickou normalizaci $dN/d\log D_p$, tedy vydělit naměřenou koncentraci rozdílem logaritmů horní a dolní meze příslušného intervalu:

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \frac{dN}{\log D_{p,u} - \log D_{p,l}}, \quad (2)$$

kde $D_{p,u}$ [m] je horní mez intervalu,
 $D_{p,l}$ [m] je dolní mez intervalu.

Měřicí přístroje mají často intervaly určené jedinou logaritmickou funkcí, takže rozdíl intervalů z rovnice (2) je v celém rozsahu totožný. Tato hodnota se nazývá rozlišení přístroje a udává počet intervalů na jednu dekádu (například mezi 1–10, 10–100 nm atp.). Data z předchozích obrázků obsahují 64 kanálů na dekádu. Při přepočtu na $dN/d\log D_p$ bude tedy každá hodnota vynásobena 64×. Čím více sloupců bude v daném rozmezí měřicí přístroj mít, tím nižší koncentrace budou v každém z nich naměřeny. Jiný přístroj s rozlišením čtyři kanály na dekádu by sice naměřil vyšší hodnoty koncentrací kvůli širším intervalům, díky normalizaci by však byly výsledky shodné. Obrázek 2.5 je nevhodnější pro porovnávání dat z různých přístrojů, ačkoli hodnoty samotné jsou tímto nadsazeny a neodpovídají tak realitě.



Obrázek 2.5. Příklad logaritmičky normalizované početní distribuce aerosolu.

Další možností zobrazení je vyjádření koncentrací jako podílů z koncentrace celkové. Tvar funkce se tímto přepočtem nijak nezmění.

Významnými hodnotami velikostní distribuce částic je průměr (aritmetický či geometrický), medián (polovina hodnoty celkové koncentrace připadá na částice pod tímto průměrem) a modus (interval s nejvyšší koncentrací). Pro zjednodušení se interval často definuje pomocí jediného čísla, a to geometrického středu intervalu. Normální rozdělení s jediným maximem (monomodální) je charakterizováno aritmetickým průměrem částice \bar{d} a standardní odchylkou σ :

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^N n_i}, \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot (d_i - \bar{d})^2}{\sum_{i=1}^N n_i - 1}}, \quad (4)$$

kde $N [-]$ je celkový počet diskretních intervalů,
 $n_i [-]$ je počet částic o průměru d_i [m].

Pro normální rozdělení platí, že 68 % hodnot se nachází v intervalu $\bar{d} \pm \sigma$, 95 % v intervalu $\bar{d} \pm 2\sigma$ atd. V případě lognormálního zobrazení je rozdělení vyjádřeno pomocí geometrického průměru částice d_g a standardní odchylky geometrického průměru σ_g :

$$\log(d_g) = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot \log(d_i)}{\sum_{i=1}^N n_i}, \quad (5)$$

$$\log(\sigma_g) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot (\log(d_i) - \log(d_g))^2}{\sum_{i=1}^N n_i - 1}}. \quad (6)$$

Zde je interpretace σ_g složitější, neboť interval není symetrický okolo d_g , a 68 % hodnot tedy spadá do intervalu:

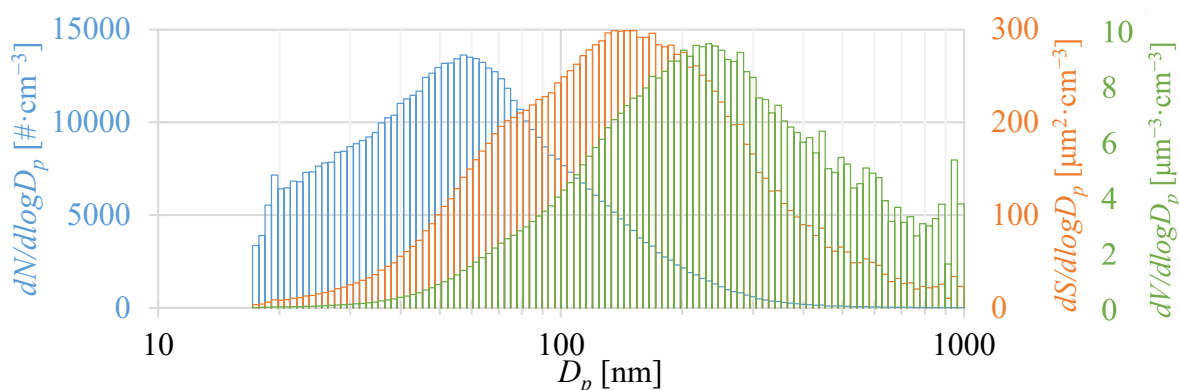
$$\left(\frac{d_g}{\sigma_g}; d_g \cdot \sigma_g \right), \quad (7)$$

95 % pak do intervalu:

$$\left(\frac{d_g}{\sigma_g}; d_g \cdot \sigma_g^2 \right). \quad (8)$$

Hodnota σ_g vyjadřuje šíři vrcholu (peaku), tj. zda se ve sledovaném aerosolu vykytují částice z širokého rozmezí průměru, nebo pouze jediné velikosti. Pro absolutně monodisperzní aerosol je $\sigma_g=1$, pro polydisperzní je $\sigma_g>1$. V praxi se však za monodisperzní považuje jakýkoli aerosol s $\sigma_g<1,1-1,2$. Rovnice (3–6) platí pro rozdělení početní distribuce. Dosazením plochy či objemu částic místo počtu částic n_i lze analogicky získat hodnoty průměrů a odchylek pro ostatní rozdělení [1].

Velikostní distribuce částic vyjádřená početní koncentrací se zásadně liší od distribucí vyjádřených dle povrchu a objemu (případně hmotnosti). Pokud budeme uvažovat kulovou částici, roste její vnější povrch s druhou mocninou průměru a její objem dokonce s mocninou třetí. Díky tomu bude modus monomodální objemové koncentrace vždy v oblasti větších průměrů než modus koncentrace početní, modus povrchu se pak bude nacházet mezi nimi (viz obrázek 2.6). V ovzduší je hmotnost samotných částic o několik řádů nižší než hmotnost nosného plynu (běžná koncentrace neznečištěného ovzduší je v řádu desítek $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, hustota vzduchu při 20 °C a 101 325 Pa je $1,192 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) [1] a i v nejhustějším odměřeném aerosolu v rámci této práce byl objem tvořen částicemi jen z 0,00006 %, průměrná vzdálenost mezi jednotlivými částicemi pak odpovídá 141 μm .



Obrázek 2.6. Příklad distribuce částice aerosolu dle jejich počtu, povrchu a objemu.

2.2 Chování částice v plynném prostředí

Pro popis chování aerosolu v nosném médiu je třeba charakterizovat jak částice, tak i tekutinu samotnou. Veličiny popisující plyn jsou často značně závislé na okolních podmínkách. Standardně se proto uvádí buď při 20 °C a 101 325 Pa (normální teplota a tlak, značeno NTP) nebo při 0 °C a 100 000 Pa (standardní teplota a tlak, STP). Známé bezrozměrné podobnostní Reynoldsovo číslo Re platí pro kapaliny i plyny a vyjadřuje poměr mezi silami setrvačnými a viskózními (silami vnitřního tření v tekutině) [1]:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = \frac{v \cdot d}{\nu}, \quad (9)$$

kde ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] je hustota tekutiny,
 v [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] je rychlost proudění,
 d [m] je charakteristický rozměr,
 η [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ neboli Pa·s] je dynamická viskozita,
 ν [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] je kinematická viskozita, pro kterou platí $\nu = \eta \cdot \rho^{-1}$.

Při výpočtu Reynoldsova čísla pro plyn proudící kruhovým potrubím je charakteristickým rozměrem průměr potrubí. Na základě hodnoty Re lze usuzovat, zda bude proudění laminární či turbulentní. Při laminárním proudění převažují síly třecí, proudnice se nekříží a Re je nízké, zhruba do hodnoty 2000. Od hodnoty asi 4000 je již proudění turbulentní, v němž převažují síly setrvačné, proudnice se zakřivují, vytváří se víry a proudění se stává chaotickým. Mezi těmito fázemi se nachází přechodová oblast, kde charakter proudění závisí na předchozím stavu, který má proudění tendenci si udržet. Podle stejného vzorce lze spočítat i Reynoldsovo číslo částice Re_p , které charakterizuje proudění v jeho bezprostředním okolí. Rychlostí se zde rozumí relativní rychlost částice v médiu, charakteristickým rozměrem je průměr částice. V případě Re_p bude proudění laminární zhruba od hodnoty 0,1 [1].

Pro vzduch při NTP platí hodnoty $\rho = 1,192 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $\eta = 1,833\cdot 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, přičemž se zvyšující se teplotou se viskozita zvyšuje. Pro jiné teploty a tlaky lze hustotu ideálního plynu ρ spočítat dle stavové rovnice:

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R_u \cdot T}, \quad (10)$$

kde p [Pa] je tlak,

M [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$] je molární hmotnost, pro vzduch $M = 0,0289 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,

R_u [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] je univerzální plynová konstanta, $R_u = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

T [K] je termodynamická teplota.

Pohybuje-li se tekutina okolo libovolného objektu (nebo objekt tekutinou), je vystaven odporové síle působící proti pohybu tělesa. Tento odpor je způsoben odtlačováním molekul plynu z dráhy tělesa. Pro objekty pohybující se tekutinou rychlostí v je tato odporová síla F_o :

$$F_o = \frac{C_d \cdot \rho_g \cdot S \cdot v^2 \cdot \varphi_d^2}{2C_c}, \quad (11)$$

kde C_d [-] je činitel aerodynamického odporu,

S [m^2] je průmět tělesa v rovině kolmé ke směru proudění, pro kouli platí $S = \pi \cdot d_V^2/4$,

d_V [m] je ekvivalentní objemový průměr částice,

φ_d [-] je dynamický tvarový faktor,

C_c [-] je Cunninghamův korekční faktor.

Dynamický tvarový faktor slouží k výpočtu odporové síly jiných než kulových objektů, a v tomto nejjednodušším případě jej lze zanedbat, neboť pro kouli $\varphi_d = 1$.

Molekuly plynu jsou v neustálém pohybu a narážejí jedna do druhé. Mezi nimi se z mikroskopického hlediska nachází prázdný prostor neboli vakuum. Průměrná vzdálenost, kterou urazí molekula mezi jednotlivými srážkami s ostatními molekulami plynu, se nazývá střední volná dráha λ , a pro vzduch při NTP má hodnotu $\lambda = 66,5 \text{ nm}$. Velmi malá částice tedy může mezi jednotlivými molekulami plynu snadněji proplouvat, neboť počet srážek s molekulami plynu se sníží, čímž se sníží i samotná odporová síla. Tento fakt je v rovnici (11) zohledněn Cunninghamovým korekčním faktorem C_c :

$$C_c = 1 + Kn \cdot [\alpha + \beta \cdot e^{\left(\frac{-\gamma}{Kn}\right)}], \quad (12)$$

kde Kn [-] je Knudsenovo číslo,

α , β , γ [-] jsou experimentálně zjištěné hodnoty, pro tuhé částice ve vzduchu při NTP lze použít $\alpha = 1,142$, $\beta = 0,558$ a $\gamma = 0,999$.

Knudsenovo číslo Kn slouží k rozlišení mezi tokem kontinua (pro $Kn \ll 1$ ke skluzu mezi molekulami nedochází a plyn se vůči částici chová jako homogenní kontinuum) a tokem v kinetickém režimu (pro $Kn \gg 1$ je částice silně ovlivňována jednotlivými srážkami s molekulami plynu). Přechodový režim nastává zhruba pro $20 > Kn > 0,4$ (odpovídá průměru 7–333 nm). Kn vyjadřuje poměr střední volné dráhy λ a průměru částice D_p :

$$Kn = \frac{2\lambda}{D_p}. \quad (13)$$

Činitel aerodynamického odporu C_d vyjadřuje, jak velký odpor klade daný objekt při relativním pohybu tekutým prostředím. Jeho velikost závisí na Reynoldsově čísle pro částici Re_p a k jeho stanovení pro hladkou kulovou částici lze použít následující vzorce (rovnice (15) a (16) byly stanoveny experimentálně):

$$C_d = \frac{24}{Re_p}, \quad Re_p < 0,1 \quad (14)$$

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \cdot (1 + 0,0196 Re_p), \quad 0,1 \leq Re_p < 5 \quad (15)$$

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \cdot (1 + 0,158 Re_p^{2/3}). \quad 5 \leq Re_p < 1000 \quad (16)$$

Z hlediska difuze se velmi malé částice chovají podobně jako molekuly plynu. Náhodnými nárazy s molekulami plynu jsou roznášeny do prostoru z oblastí s vyšší koncentrací do oblastí s koncentrací nižší. Průměrná vzdálenost, jakou částice urazí za čas t , se nazývá střední kvadratická vzdálenost x_{skv} :

$$x_{skv} = \sqrt{2D \cdot t}, \quad (17)$$

kde x_{skv} [m] je střední kvadratická vzdálenost,
 D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] je difuzní koeficient,
 t [s] je čas.

Větší částice mají větší hmotnost, a tudíž nejsou srážkami s molekulami plynu tolik ovlivňovány, navíc mají větší vnější povrch a nárazy molekul se tedy s vyšší pravděpodobností vyruší. Difuzní koeficient D se spočítá jako:

$$D = k \cdot T \cdot B, \quad (18)$$

kde k [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ neboli $\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$] je Boltzmannova konstanta, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$,
 B [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$] je mechanická mobilita částice.

Mechanická mobilita částice B je definována jako rychlost, kterou by měla částice v tekutém prostředí, pokud by na ni působila síla 1 Newton. Následující vzorec pro výpočet B počítá s ustáleným stavem, počáteční zrychlení je tedy zanedbáno:

$$B = \frac{C_c}{3\pi \cdot \eta \cdot D_p}. \quad (19)$$

Každá částice ve vzduchu je vystavena působení tíhové síly, ovlivněné jednak gravitací Země a ostatních vesmírných těles a jednak odstředivou silou způsobenou její rotací. Dle známého Archimédova zákona je navíc každé těleso ponořené do tekutiny nadlehčováno silou

rovnající se tíze tekutiny tělesem vytlačené. Tento jev je zcela zřejmý při ponoření objektu do kapaliny, která má zpravidla značnou hustotu, Archimédův zákon ovšem platí i pro objekty v plynném prostředí, jako jsou i aerosolové částice. Zanedbáním vztlaku vzduchu však vznikne chyba ve výpočtu pouze v řádu setin procenta, a proto dále nebude vztlak uvažován. Správně však na částici působí tíhová síla F_G :

$$F_G = m_p \cdot g = (\rho_p - \rho_g) \cdot V_p \cdot g, \quad (20)$$

kde m_p [kg] je hmotnost částice,
 g [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$] je tíhové zrychlení, pro Českou republiku platí přibližně $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$,
 ρ_p [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] je hustota částice,
 ρ_g [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] je hustota okolní tekutiny,
 V_p [m^3] je objem částice, pro kouli $V_p = \pi \cdot D_p^3 / 6$.

Částice, padající volným pádem, rychle dosáhne své konečné rychlosti, při které je tíhová síla rovna síle aerodynamického odporu. Tato rychlost (nazývaná také rychlost sedimentační) je důležitou charakteristikou částic, neboť určuje, jak dlouho jsou částice schopny setrvat ve vzduchu. Sedimentační rychlost v_s kulové částice lze vyjádřit z rovnice $F_o = F_G$:

$$v_s = \sqrt{\frac{4C_c \cdot D_p \cdot g}{3 \cdot C_d}} = \frac{C_c \cdot D_p^2 \cdot \rho_p \cdot g}{18\eta} = \tau \cdot g, \quad Re_p < 0,1 \quad (21)$$

kde τ [s] je relaxační čas.

V tomto vzorci byla za C_d dosazena rovnice (14), do níž byla za Re_p dosazena rovnice (9). Rovnice (21) tak platí pouze v oblasti laminárního proudění. Dosazením sedimentační rychlosti do vzorce (9) pro výpočet Reynoldsova čísla pro částici však lze zjistit, že proudění okolo naprosté většiny částic je lineární, a to až do průměru asi $37 \mu\text{m}$ při hustotě $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a $22 \mu\text{m}$ při hustotě $5000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ať už částice startuje z nulové nebo nějaké počáteční rychlosti, potřebuje určitý čas, během kterého se její rychlost postupně zvyšuje, dokud nedosáhne rychlosti konečné. Názornou veličinou je tzv. relaxační čas τ , během kterého částice dosáhne $1 - e^{-1}$ (asi 63 %) konečné rychlosti. Pro aerosoly je tato hodnota mnohonásobně nižší než u makroskopických objektů, částice nové rychlosti dosáhnou během zlomku sekundy.

V naprosto klidném vzduchu by koncentrace všech částic klesala lineárně podle své příslušné sedimentační rychlosti. V praxi se velmi často vyskytuje alespoň nějaký pohyb vzduchu, způsobený pohybem objektů, rozdílem teplot a podobně. V takovém případě klesá koncentrace $N(t)$ podle exponenciální křivky:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{\left(\frac{-v_s \cdot t}{h_n}\right)}, \quad (22)$$

kde N_0 [$\# \cdot \text{m}^{-3}$] je počáteční koncentrace částic,
 h_n [m] je výška nádoby či místnosti.

V tabulce 2.1 jsou uvedeny výše zmíněné charakteristiky chování částic různých průměrů, ale vždy s jednotkovou hustotou ($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Střední kvadratická vzdálenost udává vzdálenost, kterou díky difuzi částice urazí za jednu sekundu. Za povšimnutí stojí velmi nízká sedimentační rychlost menších částic, která způsobuje, že tyto částice prakticky nesedimentují a díky i jen nepatrnému pohybu vzduchu mohou zůstat v ovzduší prakticky neomezenou dobu. Poločas úbytku $t_{1/2}$ udává dobu, za kterou klesne početní koncentrace částic přesně na polovinu oproti původní hodnotě, a to při turbulentním proudění vzduchu v místnosti vysoké 2,5 m.

Tabulka 2.1. Základní charakteristiky chování částic o hustotě $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ve vzduchu při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $101\,325 \text{ Pa}$ (NTP).

průměr částice D_p	Cunninghamův korekční faktor C_c [-]	střední kvadratická vzdálenost x_{skv} [m]	sedimentační rychlost v_s [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	doba poklesu o 1 metr	relaxační čas τ [s]	poločas úbytku $h_n = 2,5 \text{ m}$ $t_{1/2}$
1 nm	226,5	$3,3 \times 10^{-3}$	$6,74 \times 10^{-9}$	1718 dní	$6,9 \times 10^{-10}$	2978 dní
5 nm	45,67	$6,5 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-8}$	341 dní	$3,5 \times 10^{-9}$	591 dní
10 nm	23,07	$3,3 \times 10^{-4}$	$6,86 \times 10^{-8}$	169 dní	$7,0 \times 10^{-9}$	292 dní
50 nm	5,057	$6,9 \times 10^{-5}$	$3,76 \times 10^{-7}$	31 dní	$3,8 \times 10^{-8}$	53 dní
100 nm	2,869	$3,7 \times 10^{-5}$	$8,53 \times 10^{-7}$	14 dní	$8,7 \times 10^{-8}$	24 dní
500 nm	1,307	$1,1 \times 10^{-5}$	$9,72 \times 10^{-6}$	28,6 h	$9,9 \times 10^{-7}$	49,5 h
1 μm	1,152	$7,4 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-5}$	8,1 h	$3,5 \times 10^{-6}$	14,1 h
5 μm	1,030	$3,1 \times 10^{-6}$	$7,66 \times 10^{-4}$	21,8 min	$7,8 \times 10^{-5}$	37,7 min
10 μm	1,015	$2,2 \times 10^{-6}$	$3,02 \times 10^{-3}$	5,5 min	$3,1 \times 10^{-4}$	9,6 min
50 μm	1,003	$9,7 \times 10^{-7}$	$7,46 \times 10^{-2}$	13,41 s	$7,6 \times 10^{-3}$	23,24 s
100 μm	1,002	$6,9 \times 10^{-7}$	$2,98 \times 10^{-1}$	3,36 s	$3,0 \times 10^{-2}$	5,82 s

Tíhová síla působí na všechny objekty na Zemi. Kromě toho však na částice může působit také síla elektrostatická F_e , pro kterou platí:

$$F_e = n \cdot e \cdot E, \quad (23)$$

kde n [-] je počet elementárních nábojů na částici,
 e [C] je velikost elementárního náboje, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$,
 E [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$] je intenzita elektrického pole.

Obecně bývá elektrostatická síla významnější pro částice menších průměrů, zatímco u těch větších dominuje síla tíhová. Konečnou (ustálenou) rychlostí v_e se částice v elektrickém poli bude pohybovat v případě, kdy se vyrovnají odporová a elektrostatická síla, tedy když $F_o = F_e$. Z této rovnice lze poté vyjádřit konečnou rychlost v elektrickém poli v_e :

$$v_e = \frac{n \cdot e \cdot E \cdot C_c}{3\pi \cdot \eta \cdot D_p} = n \cdot e \cdot B \cdot E = Z \cdot E, \quad (24)$$

kde Z [$\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] je elektrická mobilita částice, $Z = n \cdot e \cdot B$.

Elektrická mobilita částice Z určuje, jakou rychlost by měla částice v elektrickém poli o intenzitě $E = 1 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, a je obdobou mobility mechanické B , z níž také vychází [1].

V závislosti na velikosti může mít částice nula, jeden, nebo i více elementárních nábojů. Po určité době má rozložení nábojů na částicích v ovzduší tendenci se ustálit na určité rovnovážné koncentraci. V takovém systému lze určit pravděpodobnost, s jakou ponese částice daného průměru určitý počet nábojů. Nejmenší částice tak s největší pravděpodobností neponesou žádný náboj, částice o průměru $1 \mu\text{m}$ jich naopak může mít i více než 7. V tabulce 2.2 je uvedena pravděpodobnost, že částice daného průměru ponese daný počet kladných či záporných nábojů. Pro výpočet byl použit vzorec dle Wiedensohlera [8], který lze použít s dostatečnou přesností pro široký rozsah nábojů i velikostí. Jelikož se však jedná o vzorec aproximační, nedává součet pravděpodobností rovných 100 %. Pozoruhodná je nesymetričnost pravděpodobností kolem nuly.

Tabulka 2.2. Pravděpodobnost, že částice bude mít uvedený násobek elementárního náboje, v procentech [%].

	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
1 nm	0	0	0	0	0	0	0,48	99,93	0,45	0	0	0	0	0	0
5 nm	0	0	0	0	0	0	2,25	96,93	1,89	0	0	0	0	0	0
10 nm	0	0	0	0	0	0	5,14	91,24	4,11	0	0	0	0	0	0
50 nm	0	0	0	0	0	1,14	22,29	58,14	16,96	0,66	0	0	0	0	0
100 nm	0	0	0	0,01	0,37	5,61	27,93	42,59	21,38	3,17	0,17	0	0	0	0
500 nm	0,17	0,67	2,07	5,04	9,80	14,90	18,16	18,18	14,03	8,91	4,40	1,73	0,54	0,14	0,03
1000 nm	1,94	3,57	5,84	8,54	11,13	12,61	13,85	12,35	10,39	7,54	5,00	2,93	1,54	0,72	0,30

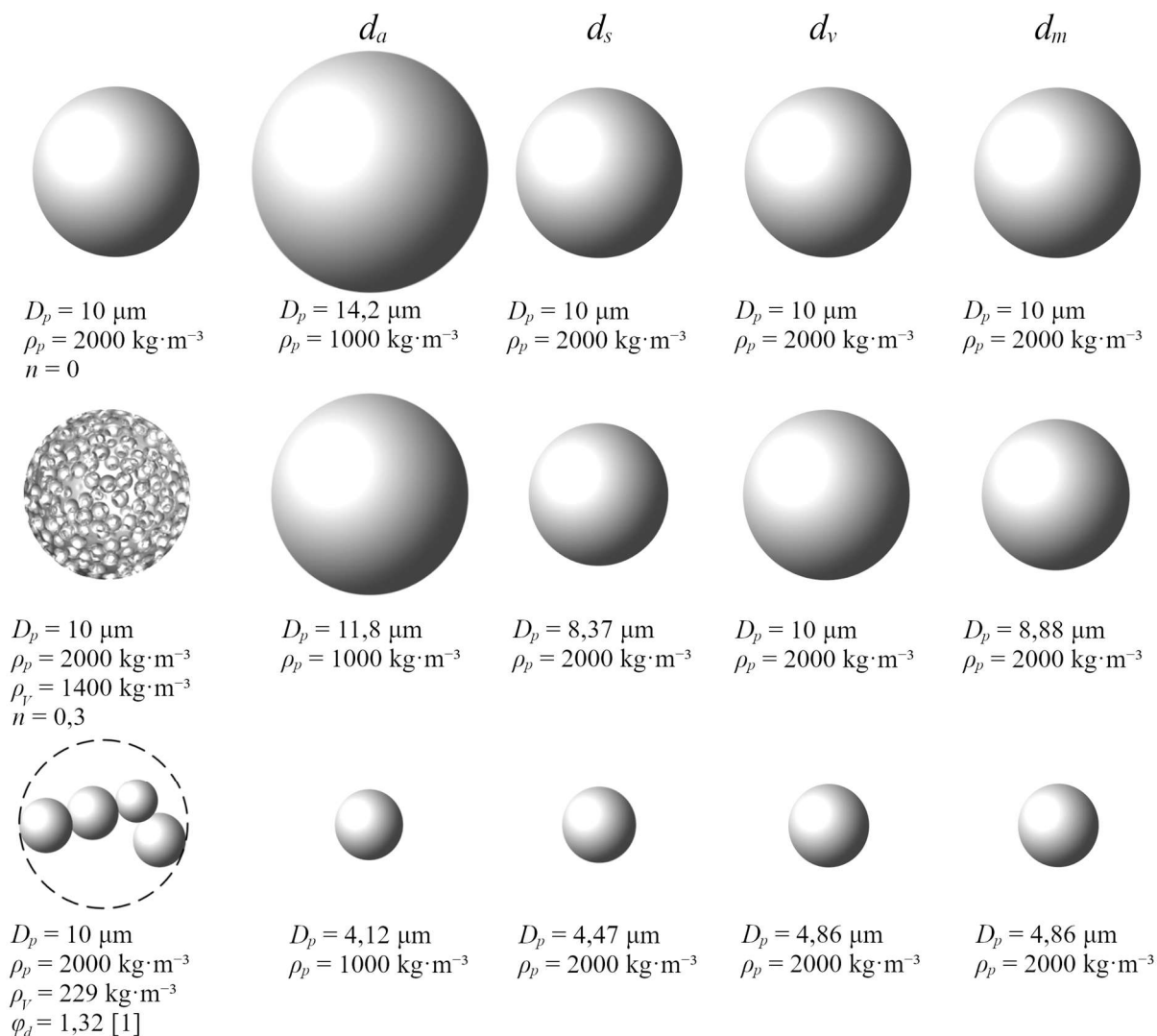
2.3 Ekvivalentní průměr

Existuje velké množství principů měření velikostí částic v ovzduší, vždy na základě konkrétní vlastnosti částic. Jelikož se však tyto vlastnosti obecně pro každou částici liší, je vhodné zavést tzv. ekvivalentní průměr. Částice o daném ekvivalentním průměru se tedy navenek bude chovat stejně jako částice reálná, ačkoli průměr reálné částice může být odlišný. Takto lze definovat například ekvivalentní aerodynamický průměr d_a (určující vlastností je usazovací rychlost v_s , hustotu ekvivalentní částice ρ_0 uvažujeme $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Pro přepočítání na aerodynamický průměr platí [9]:

$$d_a = D_p \cdot \sqrt{\left(\frac{\rho_V \cdot C_c(d_a)}{\rho_0 \cdot C_c(d_p) \cdot \varphi_d}\right)}, \quad (25)$$

kde $\rho_V [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$ je zdánlivá hustota reálné částice (také objemová hmotnost), $\rho_V = n_p \cdot \rho_p$, $n_p [-]$ je pórovitost.

Podobně je definován i průměr Stokesův. Částice se Stokesovým průměrem d_s má stejnou hustotu i usazovací rychlost jako částice reálná. Pro kompaktní kulovou částici je $d_s = D_p$, rozdílnou hodnotu ale mají částice porézní anebo jiných tvarů. Kulová částice ekvivalentního objemového průměru d_V má stejný objem jako částice reálná (vyloučí se tím tedy její nepravidelný tvar), přičemž všechny dutiny a volné prostory se zachovávají. Analogicky lze definovat ekvivalentní hmotnostní průměr d_m , avšak zde je ekvivalentní částice bez dutin. U středního Sauterova průměru je určujícím faktorem poměr povrchu ku objemu částice. Se zmenšujícím se průměrem (respektive hmotností) částic klesá i vliv gravitace a roste vliv náhodných srážek molekul okolního vzduchu. Tento mechanismus se projevuje jako Brownův pohyb. Částice menších průměrů (pod $0,3\text{--}0,5 \mu\text{m}$) jsou ovlivňovány především Brownovým pohybem a zavádí se pro ně ekvivalentní termodynamický průměr (někdy také průměr mobility, určující je zde mobilita částice). Částice o ekvivalentním průměru elektrické mobility a s jednotkovou hustotou se v elektrickém poli chová stejně jako částice reálná (zde má velký vliv počet elementárních nábojů na částici). Dále lze definovat ekvivalentní průměry z hlediska optických vlastností, chování v magnetickém poli apod. Často používané ekvivalentní průměry jsou znázorněny na obrázku 2.7. První částicí je plná koule, druhou je koule s vnitřními dutinami o pórovitosti $n_p = 0,3$ (30 % objemu tedy vyplňuje prázdný prostor), třetí částice je aglomerát čtyř menších částic v řetězci. V posledním případě je nutné uvažovat i dynamický tvarový faktor φ_d [1].



Obrázek 2.7. Ekvivalentní průměry tří různých typů částic o $D_p = 10 \mu\text{m}$.

2.4 Fyzikální procesy aerosolových částic

Aerosolové částice jsou neustále v kontaktu s okolním nosným plynem, který může ovlivňovat jak chemické složení samotných částic, tak i jejich fyzikální vlastnosti. Ve většině systémů je ve větší či menší míře obsažena vodní pára. V závislosti na teplotě a tlaku má vzduch schopnost udržet jen omezené množství vodní páry. Je-li tlak vyšší anebo teplota nižší, dojde k přesycení vzduchu a drobné kapky vody začnou kondenzovat na blízkých površích či na již přítomných kondenzačních jádrech, kterými mohou být dříve vzniklé kapky čisté vody nebo jakékoli tuhé částice. Při opětovném snížení tlaku anebo zvýšení teploty bude docházet k opačnému jevu, tj. k vypařování. Při obou dějích hraje roli latentní teplo, kdy vypařující se částice bude mít teplotu nižší než je teplota okolí, kondenzující částice zase mírně vyšší. Stav, kdy je rychlost vypařování a kondenzace v rovnováze a navenek tedy žádný z těchto procesů nepřevažuje, se nazývá mez sytosti.

Známe-li koncentraci vodní páry ve vzduchu, lze určit její parciální tlak, tj. jaký tlak by pára měla, pokud by byla jediným plynem ve vzduchu. Pro danou teplotu lze dále určit tlak nasycených par, což je tlak odpovídající mezi sytosti. Poměr aktuálního množství vodní páry ve vzduchu (parciálního tlaku) k maximálnímu možnému množství na mezi sytosti (tlaku nasycených par) se nazývá poměr nasycení S_R . V nenasyčeném vzduchu lze tento poměr vyjádřit jako relativní vlhkost vzduchu, nad mezí sytosti je vzduch přesycen a $S_R > 1$.

Mez sytosti pro kulové částice aerosolu se mírně liší od běžné meze sytosti pro plochou hladinu. Díky zakřivenému povrchu částice může docházet k jejímu vypařování, ačkoli je vzduch mírně přesycen a na rovných površích tak dochází ke kondenzaci. Tato skutečnost se nazývá Kelvinův efekt. Rovnováha mezi vypařováním a kondenzací pro částici nastává, když:

$$S_R = e^{\left(\frac{4\sigma_k \cdot M}{\rho \cdot R_u \cdot T \cdot D_p}\right)}, \quad (26)$$

kde σ_k [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$] je povrchové napětí kapaliny, pro vodu při NTP $\sigma_k = 0,073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,
 M [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] je molární hmotnost, pro vodu $M = 0,01802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] je hustota tekutiny, pro vodu při NTP $\rho = 998,20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Pro částice až do asi 100 nm není tento efekt příliš významný ($S_R = 1,022$ dle rovnice (26)). Částice menší však mají tendenci se vypařovat i v jinak přesyceném vzduchu ($S_R = 1,24$ pro $D_p = 10 \text{ nm}$). Při vypařování se dále zmenšuje jejich povrch a vypařování je tak ještě snadnější.

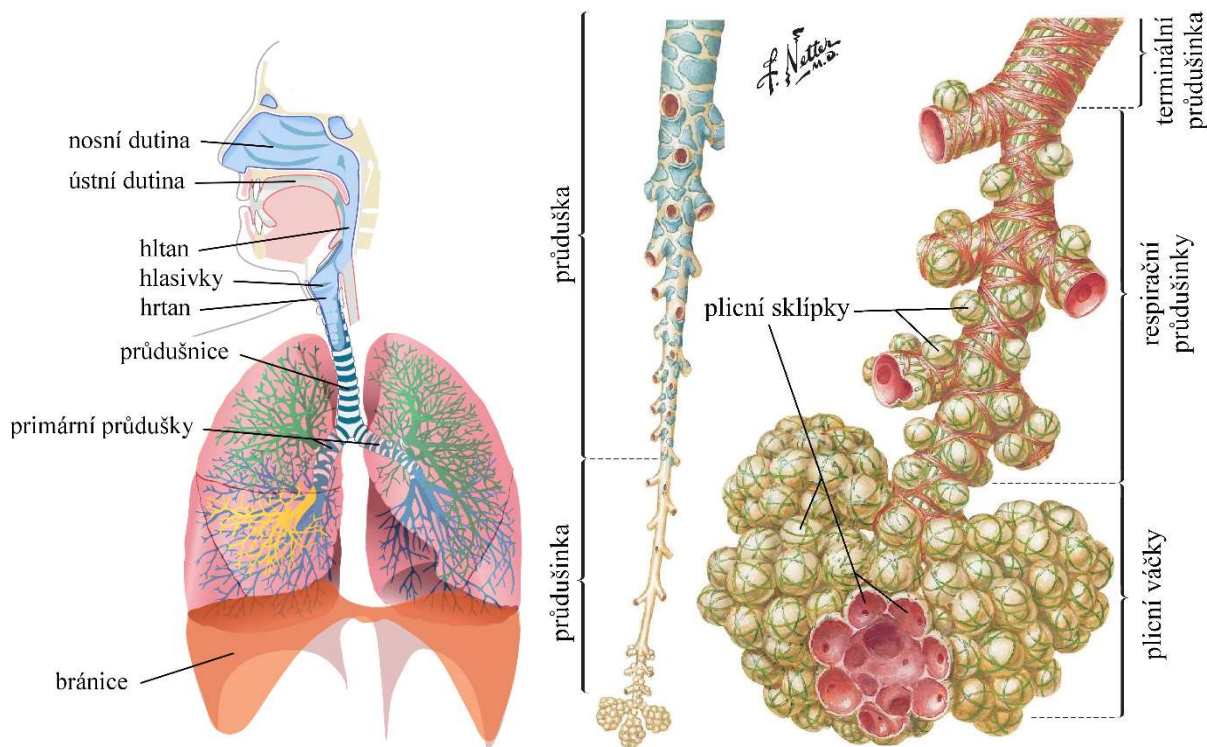
Bez přítomnosti kondenzačních jader ve vzduchu je kondenzace značně potlačena a nemusí probíhat ani při mírném přesycení. Teprve při vysokých S_R se uplatňuje tzv. homogenní nukleace, kdy vznikají drobné kapky přímo kondenzací samotných par. Mnohem běžnějším procesem je ovšem heterogenní nukleace, kde jako kondenzační jádra slouží libovolné přítomné částice pevné či kapalné fáze. Kondenzace vodní páry je nejtypičtějším příkladem tohoto procesu, stejné výše uvedené principy však platí pro jakékoli páry těkavých látek.

Typickým chováním aerosolů je shlukování do větších celků neboli koagulace. Pokud se dvě částice srazí, zpravidla se spojí dohromady a vytvoří tak jednu větší částici. Pospolu drží nejčastěji díky van der Waalovým (konkrétně Londonovým) adhezním silám, dalším častým případem jsou pak síly elektrostatické. Při styku se stěnou je taktéž vysoká pravděpodobnost adheze, nicméně tuhé částice s dostatečnou kinetickou energií se při kontaktu s povrchem zdeformují a mohou se odrazit zpět. Někdy se částice mohou i rozpadat, a to díky vibračním nebo odstředivým silám v důsledku velmi rychlé rotace. V ideálním případě bez usazování a ulpívání částic na stěnách nedochází při koagulaci ke změně hmotnostní koncentrace, pouze se snižuje koncentrace početní. Rychlost koagulace je nejvíce ovlivňována početní koncentrací částic a případnými turbulencemi v nosném plynu. Se zmenšujícím se průměrem částic roste rychlost jejich difuzního pohybu a rychleji tak reagují s ostatními částicemi [1].

3 Účinky částic na dýchací soustavu

Studium emisí jemných částic je částečně hnáno snahou zlepšit kvalitu ovzduší, která má přímý dopad na zdraví lidí. Je tedy vhodné seznámit se s mechanizmy, kterými k usazování částic v lidském těle dochází. Lokace a pravděpodobnost depozice vdechnuté částice bude nejvíce ovlivňována jejím aerodynamickým průměrem a je tedy třeba na částice různých velikostí nahlížet zvlášť.

Dýchací soustava člověka se dělí na horní a dolní cesty dýchací. Horní cesty dýchací se skládají z nosní a ústní dutiny, vedlejších dutin nosních a hltanu. Hrtanovou příklopkou začínají dolní cesty dýchací, do kterých patří hrtan, průdušnice, primární průdušky a následující rozvětřující se průdušky a průdušinky (viz obrázek 3.1 vlevo). Počínaje průduškami, rozdvoují se dýchací trubice vždy na dvě menší dceřiné větve. Tím je způsoben exponenciální nárůst počtu větví a podle zvolené cesty dojde k 11 až 30 rozdvojením. Na úplném konci průdušinky se nachází shluk plicních sklípků, v nichž dochází k samotné výměně plynů. Sklípky se však jednotlivě vyskytují již na stěnách respiračních průdušinek a jejich počet roste směrem k plicním váčkům (viz obrázek 3.1 vpravo) [10; 11]. Průměr dýchacích cest se zmenšuje z 10–15 mm v průdušce na asi 600 μm v posledních (terminálních) průdušinkách. Průměr plicních sklípků je 200–400 μm [13; 16].



Obrázek 3.1. Dýchací soustava člověka (vlevo, upraveno) [12] a detail průdušinky a plicního váčku (vpravo, upraveno) [13].

Jako vdechovatelná frakce se označuje podíl částic, jež jsou schopny vniknout nosem či ústy do dýchacího ústrojí člověka. Do této frakce lze zahrnout prakticky celý interval velikostí aerosolových částic [10], částice nad 100 μm však rychle sedimentují a pravděpodobnost jejich vdechnutí tak klesá [1]. Je-li rychlost vzduchu díky větru v okolí nosu či úst nenulová, dochází zde k zakřivení proudnic, a takto velké částice se pak mohou usadit přímo na tváři (mechanismus nárazem, viz níže), při velmi silném protivětru se částic do nosu či úst může naopak dostávat poměrně více [14]. Ze zdravotního hlediska je tedy podstatné znát podíl vdechovatelných částic v procentech E v závislosti na jejich velikosti. Mezinárodní norma ISO 7708 [15] uvádí vzorec:

$$E = 50(1 + e^{-0,06d_a}), \quad (27)$$

kde E [%] je procento vdechovatelných částic (viz také obrázek 3.3).

Přístroje vzorkující vzdušný aerosol by měly s ohledem na vdechovatelnou frakci částice odebírat zhruba podle této křivky. Za běžných podmínek se tedy téměř polovina částic větších než $50 \mu\text{m}$ zachytí hned při vstupu do dýchací soustavy. Je však třeba poznamenat, že výsledky různých autorů se značně liší. Obecně ale s klesající velikostí částice roste pravděpodobnost vdechnutí. Šance vniknutí větších ($30 \mu\text{m}$) částic do nosních dírek je mnohem menší než při dýchání ústy. Velký vliv však má rychlost a orientace proudění vzduchu okolo obličeje [14].

Částice mohou být toxické svým složením, stejně jako svým tvarem. Z hlediska složení nás zajímají především těžké kovy, toxické sloučeniny a radioaktivní materiály. Dlouhé, vláknité částice (např. azbestové) se mohou snadno zapichovat do stěny plic a časem tak přerůst v rakovinu plic [16]. Mezi částice biologického původu řadíme bakterie, viry, řasy, pyly, výtrusy hub a plísni. Jejich vdechnutím může dojít k alergické reakci, případně k bakteriálnímu či virovému onemocnění [10]. Po akutní expozici v prostředí s mírně zvýšenou koncentrací částic byl pozorován častější výskyt celé řady nejen respiračních (astma, zápal plic), ale i kardiovaskulárních chorob. V případě starších osob mohou tato onemocnění vést i ke zvýšené úmrtnosti. V dlouhodobém horizontu pak částice v ovzduší mohou vést k častějšímu výskytu rakoviny plic [11].

Škodlivost inertních částic pak spočívá v adsorpci (v případě kapalných částic v rozpuštění či pohlcení) nebezpečných látek na jejich povrchu. Díky své malé velikosti pak tyto částice mohou adsorbované látky úspěšně transportovat hluboko do plic [16]. Toho lze využít například v medicíně pro dopravu léčiv [14; 17]. Dostanou-li se hygrokopické částice do plic, snadno pohlcují vlhkost z nasyceného vzduchu a zvyšují svou velikost i hmotnost, což dále ovlivňuje jejich chování v dýchacích cestách [11].

Částice se v dýchacích cestách mohou zachycovat šesti mechanismy:

- nárazem (impakcí),
- sedimentací,
- turbulentním usazováním,
- Brownovým pohybem (difuzí),
- záchytem a
- elektrostatickou depozicí [14].

Největší a nejtěžší částice (konkrétně částice s nejvyšším Stokesovým číslem) jsou zachycovány především nárazem v místech rozdělení dýchacích cest (průdušek a průdušinek), neboť díky setrvačnosti nejsou schopny měnit trajektorii stejně rychle jako plyn.

Sedimentace je způsobena silou zemské tíže. Za předpokladu laminárního proudění lze usazovací rychlost kulové částice zjistit ze Stokesova zákona s použitím Cunninghamova korekčního faktoru [17]. Díky rapidně se zvětšujícímu celkovému průřezu dýchacích cest s každou další generací se velmi rychle snižuje také rychlost proudění. V téměř celých plicích se předpokládá proudění laminární, s výjimkou průdušnice, kde je proudění spíše turbulentní díky nepravidelnému povrchu [14]. Oba zmíněné mechanismy se uplatňují pro částice zhruba nad $0,5 \mu\text{m}$ v průměru, přičemž s klesající rychlostí proudění vzduchu roste význam druhého jmenovaného [17]. Při zrychleném dýchání (např. při námaze) se zvyšuje podíl depozice nárazem a plicní sklípky jsou tak lépe chráněny. Dochází však k usazování částic na malé ploše, což v daném místě zvyšuje riziko tvorby karcinomů. Při hlubokém dýchání se částice usazují rovnoměrněji po celé ploše plic.

Částice menších průměrů ($<0,5 \mu\text{m}$) jsou značně ovlivňovány Brownovým pohybem molekul okolního vzduchu, které je svými nárazy mohou postupně přesouvat až nakonec ulpí

na stěně dýchací trubice. Difuze je hlavním způsobem usazování na konci dýchacích cest, kam proniknou jen velmi malé částice a kde je rychlost proudění nízká. Krátce po svém vzniku mohou být částice také elektricky nabitě a usazovat se elektrostatickými silami [16]. Po určité době má náboj částic tendenci se ustálit na konkrétní hodnotě [1]. Je-li alespoň jeden rozměr částice větší než průměr dýchací cesty, dojde k záchytu. Tento způsob se uplatňuje především pro částice vláknité, ale není příliš významný, neboť průměr dýchacích cest je mnohonásobně větší než rozměr většiny částic [13; 16].

Plicemi zdravého člověka prochází v klidu asi 6 litrů vzduchu za minutu, při námaze i 25× více [10]. Je-li běžná hmotnost částic v neznečištěném venkovním vzduchu $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (ve znečištěném mnohonásobně více), dostává se do dýchacího systému asi 170 μg částic za den [1]. Člověk naštěstí disponuje několika obrannými mechanismy, které mají zabránit vniknutí částic do plic. Během průchodu dýchacími cestami se zachytí většina částic větších než 3 μm dříve, než se dostanou do oblasti plicních sklípků. Vnitřní povrch plic až po terminální průdušinky včetně je pokryt řasinkovým epitelem. Na jeho povrchu je převážně kontinuální vrstva hlenu, na němž jsou částice zachytávány. Hluběji v plicích vrstva hlenu přestává být souvislou. Řasinky svým vlněním (asi 1000× za sekundu) umožňují pohyb hlenu z plic směrem k hltanu, kde je následně spolknut či vykašlán. Po průchodu trávicím traktem jsou zachycené částice z těla vyloučeny. Hlen s částicemi zachycenými v přední části nosohltanu (např. na chloupkách v nose) je posouván směrem k nosním dírkám, aby mohl být následně vysmrkán. Rychlost přesunu hlenu se liší v různých částech dýchacích cest. Nejvyšší rychlosti jsou pozorovány v průdušnici ($5\text{--}10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$), v nejmenších ořasených průdušinkách jsou rychlosti výrazně nižší ($10 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Částice usazené v průdušnici a průduškách jsou spolknuty do 24 hodin od vdechnutí, částice usazené hluboko v plicích mimo řasinkový epitel nejsou za první den odbourány téměř vůbec. V místech rozdělení dýchacích trubic je z principu přesun hlenu znemožněn. Hlen z těchto oblastí je naštěstí účinně odváděn kašláním či kýčáním. Pokud se některá částice uchytí mimo vrstvu hlenu, může klesnout mezi řasinkami až na povrch plic a následně být pohlcena fagocyty [11; 16].

Povrch samotných plicních sklípků je pokryt tekutinou (surfaktantem), která má za úkol především snižovat povrchové napětí a tím usnadňovat nafukování sklípků při dýchání. Svou roli však hraje i při ochraně před částicemi – některé mohou být touto tekutinou přímo rozloženy, v případě ostatních alespoň usnadňují pohlcení fagocytickými buňkami.

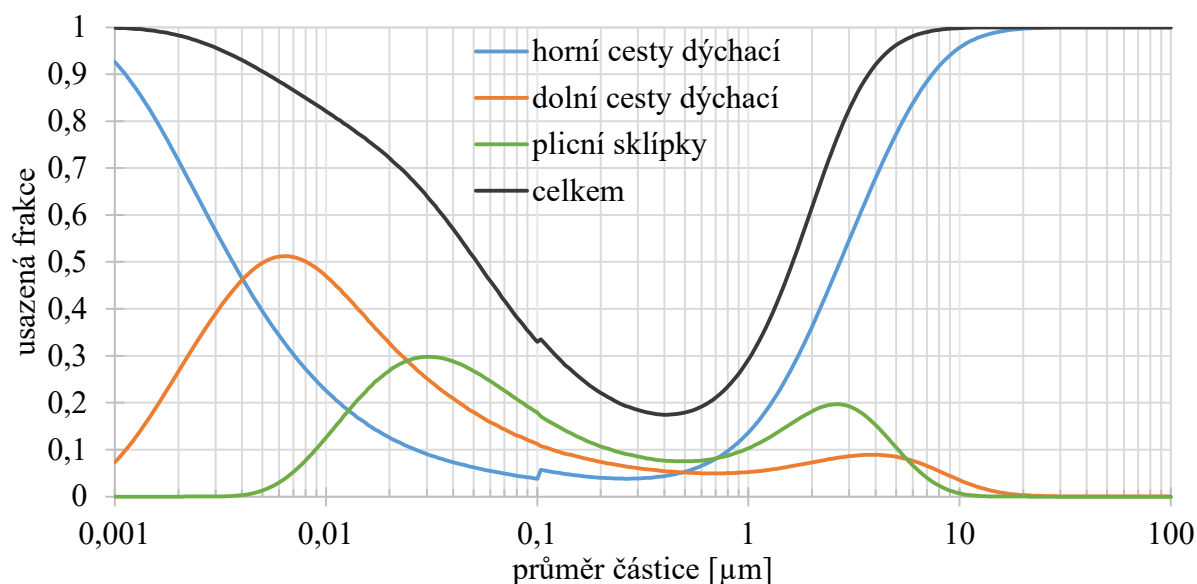
Fagocytózu v plicních sklípcích zajišťuje speciální typ bílých krvinek – alveolární makrofágy. Tyto mononukleární 10–12 μm velké buňky jsou schopné natrávit a rozložit některé částice. Jsou-li částice nerozložitelné, jsou alespoň makrofágem pohlceny a přemístěny směrem k ořaseným dýchacím cestám. Makrofágy však žijí pouze několik týdnů, takže pokud se jim nepodaří opustit prostor plicních sklípků, vypustí při odumření nestrávenou částici zpět do okolí a celý proces se tak může několikrát opakovat. Také s cytotoxickými (krystalický křemík) či výrazně vláknitými částicemi (azbestová vlákna) si makrofágy neumějí poradit. V obou případech není hlavním problémem toxicita částice samotné, nýbrž vypuštění vlastních trávicích enzymů makrofágu při jeho odumření, respektive propíchnutí. Jedním z konečných osudů inertních částic může být také přilnutí k samotné tkáni, v níž mohou následně zůstat zarostlé navždy. Proti biologicky aktivním částicím disponuje tělo účinným imunitním systémem [16].

Oblast depozice konkrétní částice je ovlivněna velikostí, tvarem, hustotou, nábojem a hygroskopicitou. Vysoký počet výzkumů vlivu velikosti částic na oblast depozice shrnul Carvalho et al. [17] ve své rešeršní práci, přesto se stále jedná o velmi problematické téma. Mimo již zmíněné faktory ze strany částic existuje mnoho dalších ze strany člověka, které ovlivňují depozici částic v plicích. Obecně lze vyvodit následující závěry [11; 16]:

- menší částice pronikají hlouběji do plic,
- pravděpodobnost depozice klesá s klesajícím průměrem částice, pro nanočástice však opět povolna roste díky difuzi,

- částice menší než 10 nm v průměru se účinně zachycují ještě před vstupem do plic díky turbulentnímu usazování a difuzi,
- minimální pravděpodobnost depozice (asi 20 %) je u částic okolo 0,1–1 μm ,
- do plicních sklípků se mohou dostat částice velké maximálně 10 μm ,
- velký podíl částic okolo 0,5 μm se neusadí, ale je vydechnut,
- dýchání nosem poskytuje větší ochranu plicních sklípků před částicemi většími než 1 μm oproti dýchání ústy, u menších částic není pozorován rozdíl,
- nejmenší anebo ve vodě dobře rozpustné částice mohou proniknout přímo do krevního oběhu,
- mezi testovanými jedinci je pozorován vysoký rozptyl.

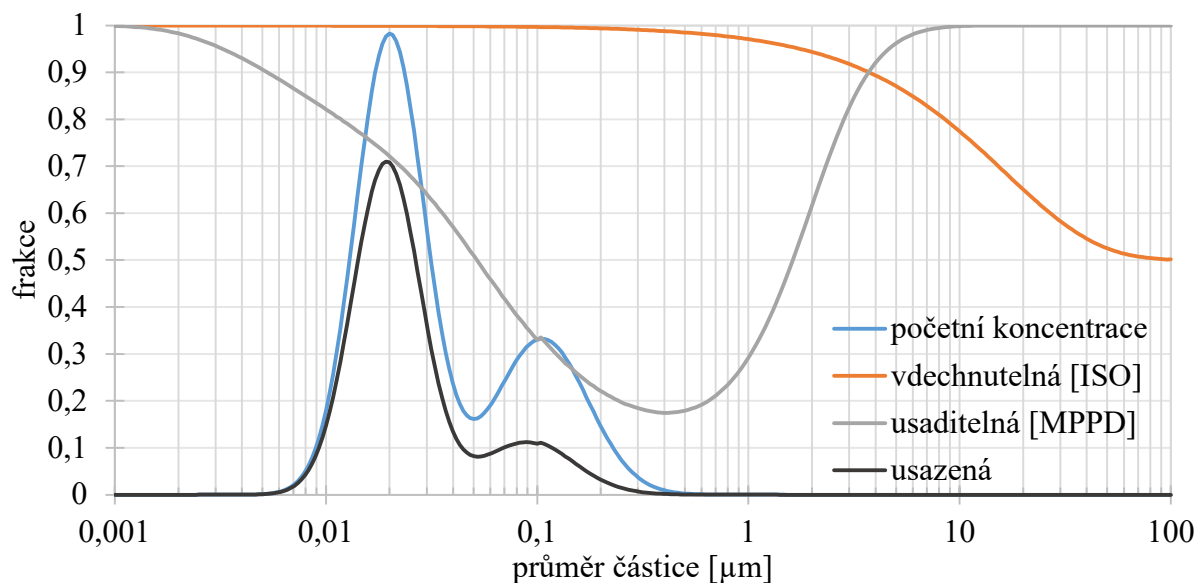
Zmíněné poznatky jsou ve shodě s matematickým modelem MPPD (Multiple-Path Particle Dosimetry Model, viz obrázek 3.2). Pro výpočet byly použity parametry z výchozího nastavení programu, tj. funkční residuální kapacita plic 3300 ml, objem horních cest dýchacích 50 ml, dechový objem 625 ml, dechová frekvence 12 min^{-1} , vzpřímený postoj, dýchání pouze nosem, kulové částice s hustotou 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Neusazená frakce zde představuje částice, jež budou vydechnuty [18].



Obrázek 3.2. MPPD model pro depozici částic v dýchací soustavě člověka [18].

Pro skutečný počet částic zachycených v dané oblasti plic je pak třeba vynásobit velikostní distribuci vdechovaného aerosolu funkcí pro vdechnutelnou frakci a funkcí pro depozici v daném místě. Modelový postup je zachycen na obrázku 3.3. Velikostní distribuce vzdušného aerosolu je zde charakterizována bimodálním rozdělením. Vdechnutelná frakce udává pravděpodobnost, že se částice dané velikosti vůbec dostane do dýchacího traktu člověka. Usaditelná frakce pak říká, zda se částice v dýchací soustavě usadí, je-li vdechnuta. Pro názornost byla distribuce aerosolu (a tudíž i celková usazená frakce) zvýrazněna (plocha pod křivkou se nerovná jedné). Z početního hlediska se tedy reálně nejvíce usazují částice o průměru 10–100 nm, neboť větší či velmi malé částice se v atmosféře vyskytují v minimálním množství.

Velikostní distribuce aerosolu se však v každé části plic liší, jak se částice postupně usazují na stěnách dýchacího systému. Ačkoli tedy lze předpokládat vysokou účinnost záchytu větších částic v plicních sklípcích, ve skutečnosti se jich tak daleko dostane jen malá část [14]. Navíc, i když se v plicních sklípcích usazuje vysoký počet částic v porovnání například s průdušnicí, díky mnohonásobně vyššímu povrchu sklípků (okolo 140 m^2 u zdravého člověka) je počet i hmotnost usazených částic na cm^2 vyšší v průdušnici a průduškách [19].



Obrázek 3.3. Modelový příklad deponice částic vzdušného aerosolu v dýchací soustavě člověka.

Poslední dobou se pozornost přesouvá hlavně k nanočásticím, které díky svým obrovským početním koncentracím a miniaturním rozměrům vykazují nejvyšší toxicitu v přepočtu na hmotnostní jednotku. Ze zdravotního hlediska mohou být v budoucnu nebezpečné například uhlíkové nanotrubičky, které jsou velikostí i tvarem podobné azbestovým vláknům, a lze u nich tedy předpokládat podobná zdravotní rizika [20]. Je překvapivé, že většina úmrtí spojených se znečištěním ovzduší je důsledkem spíše srdečních onemocnění než respiračních. Jedním z možných vysvětlení je právě vliv nanočástic, které nejsou zachyceny obrannými mechanismy lidského těla. Následně mohou způsobit zánět nebo ovlivňovat srážlivost krve. Ukazuje se, že v případě nanočástic je určujícím faktorem pro vznik zánětu povrch částic. Větší částice stejné hmotnosti vyvolávají mnohem slabší reakci [12].

Nanočástice mohou přecházet přes alveolokapilární membránu (oblast výměny plynů mezi krví a plicním sklípkem) do krevního oběhu a být dále transportovány do jiných částí těla, jako jsou ledviny, srdce či mozek. Takovéto částice jsou z krve odstraňovány játry a slezinou, velká část jich však může filtračním mechanismům uniknout a cirkulovat v krevním oběhu výrazně delší dobu, případně se akumulovat v ostatních orgánech těla. U částic nad 200 nm je schopnost translokace v lidském těle zanedbatelná [19].

4 Metody měření koncentrace aerosolů

Základní měřenou veličinou při stanovování množství částic v ovzduší je koncentrace. V závislosti na metodě měření přístroje je pak výstupní veličinou koncentrace početní či hmotnostní. V obou případech je nutné sledovat i průtok měřeného média.

Nejjednodušší (zároveň však nejpřesnější) bývá prostý odběr měřeného aerosolu přes filtrační médium s dostatečně malými póry. S klesajícím průměrem částic roste míra jejich difuzních pohybů a částice se tedy na filtru mohou zachytávat, i když jsou fyzicky menší než průměr samotných pórů. Výsledná koncentrace se stanovuje gravimetricky z rozdílu hmotnosti čistého a zaneseného filtru a celkového průtoku média filtrem, zpravidla přepočteného na standardní či normální podmínky. Tato metoda nám bohužel neříká nic o velikostní distribuci částic, navíc je k vyhodnocení potřeba manuální obsluha, a nelze ji tedy používat ke kontinuálnímu sledování koncentrací s dostatečným časovým rozlišením [1; 21]. Výhodou naopak je, že není třeba znát hodnotu hustoty částic, což je veličina obtížně měřitelná, a navíc i značně proměnlivá [22]. Odběr částic ze spalin touto metodou popisuje norma ČSN EN 13284-1 [23].

Gravimetricky však lze vyhodnotit i velikostní distribuci, jen je třeba částice nějakým způsobem třídit dle příslušných ekvivalentních průměrů. V kaskádovém impaktoru dochází k rozdělení částic na základě jejich aerodynamického průměru. Každé patro tohoto zařízení je tvořeno jednou či více tryskami, proti kterým je umístěna impaktní plocha. Ta je zpravidla tvořena fólií, na níž se částice usazují, neboť díky své setrvačnosti nejsou schopny měnit směr proudění tak rychle jako molekuly nosného plynu. Přesným vypočtenými průměry a počty trysek je dosaženo postupného usazování částic stále menších průměrů. Pro nejmenší částice (100 nm) však vychází průměr trysek příliš malý (a pro zachování potřebného průtoku je pak potřeba obrovského množství trysek), lze si ale pomoci snížením tlaku (tedy zvýšením Cunninghamova korekčního faktoru). Koncentrace se poté opět stanovují gravimetricky z rozdílu hmotností fólií [1].

Na podobném principu funguje elektrický nízkotlaký impaktor (ELPI). Částice jsou tříděny výše popsaným způsobem, koncentrace se však stanovují měřením elektrického proudu. Na vstupu do přístroje prochází částice koronovým výbojem. Získaný náboj pak předávají impaktní plošce a celková hodnota předaného elektrického náboje slouží k vyhodnocení koncentrace. Výhodou je měření v reálném čase, je však třeba se smířit s nižší přesností. Impaktory lze měřit částice v prakticky celém rozmezí velikostí. Technicky lze dosáhnout spodního limitu okolo asi 10 nm, horní limit není omezen [1; 21].

V reálném čase měří také optické přístroje. Zde je vyhodnocován rozptyl (optickým čítačem částic, OPC), anebo absorpce světelného paprsku (zpravidla laserového) při průchodu aerosolem. Při nízkých koncentracích dokáže přístroj zaznamenávat jednotlivé částice, kterým pak na základě intenzity rozptýleného (či zeslabeného) paprsku přiřadí velikost částice. Je-li v měřeném objemu částic příliš mnoho, mohou se navzájem překrývat, čímž klesá přesnost měření a početní distribuce se pak vyhodnocuje statisticky. Početní koncentrace se stanovuje ze známého průtoku a z počtu pulzů zaznamenaných detektorem. Reálný průměr částice je však ovlivněn jejím indexem lomu a také tvarem, což bývají často veličiny neznámé. Spodní limit přístroje je omezen fyzikálními zákony, kdy částice výrazně menší než vlnová délka používaného světla jsou opticky nedetekovatelné [1; 21].

Je třeba zmínit také aerodynamický třídič částic (APS), ve kterém je aerosol nejprve veden přes trysku, čímž dojde k urychlení proudu. Molekuly plynu na tuto změnu reagují téměř okamžitě, zatímco částice díky své setrvačnosti dané aerodynamickým průměrem částice zvyšují svou rychlost pomaleji. Prochází-li jedna konkrétní částice dvěma světelnými paprsky za sebou, lze z časového rozdílu vzniklých pulzů stanovit její rychlost a zpětně i její průměr [1].

S vysokou přesností lze částice třídit na základě jejich elektrické mobility pomocí diferenciálního třídiče pohyblivosti částic (DMA). V typickém provedení jde o válec umístěný

koncentricky v trubici většího průměru. Válec i trubice slouží jako elektrody, mezi nimiž je elektrické napětí, a tedy i elektrické pole. Letí-li částice aerosolu mezi těmito elektrodami ve směru rovnoběžném s jejich osami, jsou dle svého průměru a elektrického náboje (tedy elektrické mobility) ovlivňovány elektrickým polem a jejich dráhy jsou zakřiveny [1]. Využívá se zde faktu, že částice ve vzduchu dosáhnou po určité době rovnovážného, statisticky vyjádřitelného rozložení počtu elektrických nábojů dle jejich průměrů (stejného výsledku lze v krátkém čase dosáhnout i aerosolovým neutralizátorem). Částice větších průměrů tak mají zpravidla elementárních nábojů více, zatímco částice nejmenší nebudou mít s největší pravděpodobností žádný a budou se tak jevit neutrální [8]. Na větší částice sice působí větší elektrická síla, ale díky velké setrvačnosti a odporu vzduchu potřebují ke stejnému zakřivení trajektorie mnohem větší napětí. Na konci DMA se nachází štěrbinu, kterou jsou schopny projít jen částice konkrétní elektrické mobility, jejichž dráha je ideálně zakřivená. Proměnlivým napětím pak lze plynule měnit velikosti vystupujících částic. DMA je vhodné spárovat s čítačem částic, díky čemuž získáme početní koncentraci včetně distribuční křivky dle průměrů elektrické mobility. Použitelným čítačem je například kondenzační čítač částic (CPC), který umožňuje detekci i ultrajemných částic díky kondenzaci alkoholových par na částicích, jež zde slouží jako kondenzační jádra [1; 21].

Doplňkovým způsobem je vyhodnocení velikosti částic pomocí elektronového mikroskopu, pomocí něhož lze přímo získat reálné (tedy nikoli ekvivalentní) rozměry. Pro vytvoření distribuční křivky by však bylo potřeba zpracovat neprakticky velký počet částic. Mimo zmíněné existuje značné množství dalších metod, které jsou uzpůsobeny spíše pro měření okolního ovzduší (např. pro imisní monitoring) či speciální aplikace. Mezi takové patří například:

- metoda oscilačních mikrovah (TEOM) – hmotnost zachycených částic mění oscilační frekvenci,
- radiometrická metoda – koncentrace se stanovuje z úbytku intenzity záření beta při průchodu přes částicemi zanesený filtr,
- etalometry – vrstva zachycených částic snižuje optickou propustnost filtru [1; 21].

5 Biomasa

V obecném smyslu lze jako biomasu označit veškeré živé i nedávno odumřelé organizmy. Patří sem živočichové, části jejich těl a odpadní produkty (zoomasa), dále také rostliny, houby, bakterie atp. Pro přímé spalování v kotli se však nejčastěji používá rostlinná biomasa (fytomasa), v malých domovních kotlích pak hlavně biomasa dřevinná (dendromasa). Ačkoli má uhlí a ropa původně také organický původ, za biomasu se nepovažuje.

Základní charakteristikou paliva je hrubý rozbor. Ten rozděluje palivo na složky spalitelné (hořlavina) a nespalitelné (popelovina a voda v palivu).

Voda v palivu (vlhkost) je nežádoucí složkou, která je však v neupravené biomase vždy přítomna. Její obsah se značně liší mezi jednotlivými typy, nejvyšší bývá v čerstvě posekané či pokácené fytomase. Sušením lze obsah vody účinně snižovat, avšak jen do určité míry. V závislosti na teplotě a relativní vlhkosti okolního vzduchu lze totiž fytomasu vysušit jen na určitou rovnovážnou hodnotu vlhkosti. Při změně teploty či vlhkosti vzduchu se pak může vlhkost fytomasy i zvyšovat [24]. Během spalování dochází k odpařování vody v palivu na vodní páru, což vyžaduje značné množství energie. Voda tedy snižuje podíl hořlaviny, a navíc ještě teplo spotřebovává na své vypaření, čímž snižuje teplotu v ohništi. Díky tomu má vliv na kvalitu spalování, a tedy i na produkci částic.

Popelovina je rovněž nežádoucí, její obsah však žádnými jednoduchými postupy nelze snížit (snad s výjimkou odstranění hrubých nečistot na povrchu). Jsou to různé minerální látky, které rostlina během svého života získala kořeny z půdy, nejvíce se jich ukládá v místech metabolických procesů (listech, jehlicích), květech či plodech nebo zásobních orgánech (hlízách). Obsah popelovin dřevní hmoty bývá velmi nízký, často méně než 1 %. Kůra jich však mívá několikanásobně více a u jiných typů fytomasy nejsou výjimkou ani desítky procent, zejména u fytomasy upravené či odpadní. Po spálení se obsah i složení minerálních látek změní, neboť některé prvky a sloučeniny při vyšších teplotách reagují anebo se vypařují. Nespalitelný zbytek nazýváme popel [3]. Mezi nejčastější sloučeniny v popelu patří oxid křemičitý SiO_2 , draselný K_2O , vápenatý CaO , železitý Fe_2O_3 , hořečnatý MgO , fosforečný P_2O_5 a hlinitý Al_2O_3 , nejčastějšími prvky pak jsou O, Si, K a Ca [25].

Hořlavina je část paliva, jejíž oxidací se uvolňuje dostatečné množství tepla pro stabilní hoření. Rozděluje se na část prchavou, která se relativně snadno uvolňuje při zvýšené teplotě, a část tuhou (tuhý zbytek), jež je v bezkyslíkaté atmosféře víceméně stabilní i za vysokých teplot [3].

Částice ze spalování biomasy mohou mít různý původ. Nespálené zbytky paliva opouští kotel buď v podobě částic společně se spalinami (tuhý úlet), nebo zůstávají na dně kotle jako popel. Ten se dále využívá jako přísada do stavebních směsí či jako půdní hnojivo a do ovzduší se přímo nedostává. Ve spalinách jsou částice tvořeny zbytky nespáleného uhlíku a nespalitelnými sloučeninami. Vysoký obsah uhlíku v částicích je příznakem nedokonalého spalování a do jisté míry jej tedy lze účinně snižovat. Pro oxidaci či vypaření některých minerálních složek v biomase je však teplota v běžném kotli příliš nízká a tyto sloučeniny tak mohou být v tuhé či kapalné podobě unášeny tahem kotle společně se spalinami. Tomuto úletu lze předejít jen optimalizací proudění v kotli či použitím méněpopelnatého paliva, jinak je nutné je odlučovat některou z dostupných metod (cyklóny, elektrostatické odlučovače atd.) [25].

Nejvýznamnějšími prvky tvořícími biomasu jsou uhlík, kyslík, vodík, dusík a síra. V dřevní hmotě je obsah síry velmi nízký, v semenech některých rostlin nebo v upravené biomase však může dosáhnout i jednotek procent. Ostatní prvky jsou součástí anorganických sloučenin a tvoří tedy popelovinu [24].

Strukturně lze v biomase rozlišit celulózu, hemicelulózu (dohromady zvané holocelulóza) a lignin. Základní jednotkou celulózy je opakující se disacharid D-celobióza (ten se skládá ze dvou jednotek monosacharidu D-glukózy) a lze ji vyjádřit sumárním vzorcem $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$.

Řetězce se seskupují do stále větších celků (elementární fibrily, mikrofibrily, fibrily), které následně tvoří buněčné stěny.

Mezery mezi fibrilami celulózy jsou vyplněny hemicelulózou a ligninem. Hemicelulózu (občas označovanou množným číslem jako hemicelulózy) tvoří monosacharidy (pentózy a hexózy) jako je D-xylóza, D-manóza, D-glukóza, D-galaktóza, L-arabinóza a kyselina D-glukuronová. Jejich kombinací pak vznikají makromolekuly, pojmenované podle monosacharidů, jež je tvoří. U krytosemenných (listnatých) dřevin jsou to nejčastěji glukuronoxylan a glukomanan, u nahosemenných (jehličnatých) dřevin pak galaktoglukomanan a arabinoglukuronoxylan [26]. Nejhojnější jednotkou hemicelulóz listnatých dřevin je xylan, u jehličnatých pak manan a xylan v poměru cca 2:1 [24].

Lignin je amorfni polymer složený převážně z náhodně spojených fenypropanových jednotek, jako je koniferylalkohol a sinapylalkohol. Tvoří trojrozměrné struktury a postrádá pravidelnost pozorovanou u celulózy. Protože lignin prorůstá sacharidickými složkami dřeva a reaguje na jakékoli fyzikální i chemické působení, není možné jej ze dřeva stoprocentně izolovat. Izolovaný lignin je vždy znečištěn zbytky sacharidů či má izolaci pozměněnou strukturu [26].

Mimo tyto hlavní tři složky se v biomase vyskytují také takzvané extrahovatelné látky, jež jsou rozpustné v různých solventech (voda, etanol, toluen atd.). Pektiny, škroby a proteiny mají pro rostlinu zásadní význam a i přes svůj nízký obsah mají znatelný vliv na spalování. Jejich přítomnost v biomase podporuje produkci kyselin při pyrolýze a naopak potlačuje tvorbu plynných produktů [27].

5.1 Termický rozklad biomasy

Je-li biomasa vystavena zvýšené teplotě (termolýze), dochází v ní ke spoustě složitých procesů, které mají za následek postupný úbytek hmotnosti. Toho je dosaženo buď přívodem tepla z externího zdroje nebo může být teplo generováno pouze rozkladem anebo oxidací samotného paliva. Průběh tepelného rozkladu biomasy závisí na množství kyslíku ve spalovací atmosféře, teplotě a době zdržení. Rozklad v bezkyslíkaté redukční atmosféře (pyrolýza) se zásadně liší od atmosféry oxidační, v níž je umožněna oxidace, a při vyšších teplotách i hoření paliva. Nižší uvedené teploty tedy platí pro čisté pyrolýzní podmínky, kyslík obecně reakce urychluje a posouvá do oblasti nižších teplot [26; 28].

Fytomasa oxiduje i při relativně nízké teplotě, teoreticky i při pokojové. Za takových podmínek je ovšem oxidace sušiny natolik pomalá, že je nepozorovatelná. Při pokojové teplotě tedy dojde pouze k vypaření (či absorpci) volné vody na rovnovážnou hodnotu vlhkosti, příslušnou dané teplotě a relativní vlhkosti. K odstranění volné vody a tedy i stanovení vlhkosti paliva je třeba postupovat dle normy ČSN EN ISO 18134-3. Podle ní se vzorek biopaliva umístí do pece, předehřáté na 105 °C, na dostatečně dlouhou dobu, dokud se hmotnost vzorku nepřestane snižovat, což může trvat několik hodin. V této normě je však také poznámka, že doba sušení by neměla přesáhnout 24 hodin, aby nedocházelo k nechtěnému úniku těkavých látek [28]. Z toho lze usoudit, že i při teplotách okolo 100 °C již může docházet k jistým změnám ve struktuře fytomasy, nejspíše k hydrolýze a úbytku vody vázané. Změna obsahu hemicelulóz a ligninu (nikoli však celulózy) ve dřevě byla pozorována při velmi dlouhých dobách zdržení (200 hodin) již při 105 °C [26].

Při dalším zvyšování teploty se rozklad dendromasy stále zrychluje. Při experimentu s pyrolýzou dřeva byla hlavní unikající složkou až do teploty 160 °C voda. I bez přístupu kyslíku je termický rozklad fytomasy jako celek exotermickou reakcí. Okolo 260–300 °C byla proto pozorována teplota vzorku o něco vyšší než teplota okolí, což napomáhá rychlejšímu rozkladu. Maximální rychlost úbytku hmotnosti nastává při teplotách 290–380 °C. Produkty pyrolýzy jsou plynné (oxid uhličitý CO₂ a uhelnatý CO) a kapalné (kyselina octová CH₃COOH, methanol CH₃OH a dehty). Určitá část vzorku, složená především z uhlíku, však zůstává

neodpařená jako tuhý zbytek, v případě pyrolýzy dendromasy také známý jako dřevěné uhlí [26]. Přesto při dále se zvyšující teplotě stále dochází k úbytku hmotnosti a proces rozkladu není zcela dokončen ani při 800 °C [29].

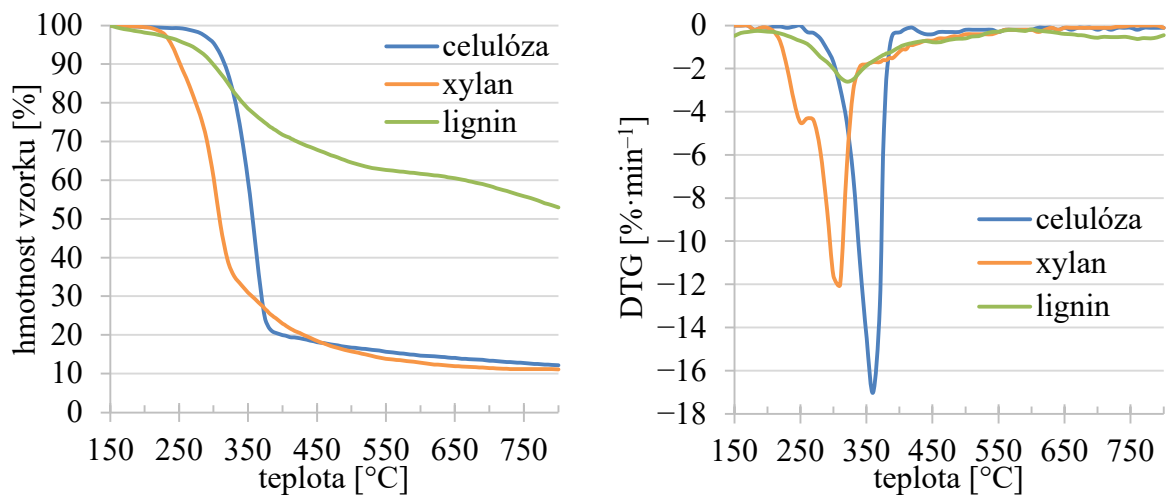
Během rozkladu dřeva tedy vznikají různé produkty:

- voda (25–28 %),
- plyny (16–19 %), z toho
 - CO₂ (10 %),
 - CO (7 %),
 - H₂ a CH₄ (2 %),
- kondenzát (20–22 %), z toho
 - CH₃COOH (6 %),
 - CH₃OH (2,5 %),
 - fenoly (3 %),
 - furfural a deriváty (1 %),
 - jiné aromáty (3,5 %),
 - jiné dehtovité látky (6 %),
- dřevěné uhlí (32–39 %).

Výše uvedené hodnoty jsou však jen orientační. Konečná teplota, doba zdržení a rychlost ohřevu mají zásadní vliv na výtěžnost jednotlivých složek. Díky tomu lze pyrolytický proces dle potřeb optimalizovat pro maximální výtěžnost tuhé, kapalné či plynné fáze [26; 30].

5.2 Termický rozklad celulózy, hemicelulózy a ligninu

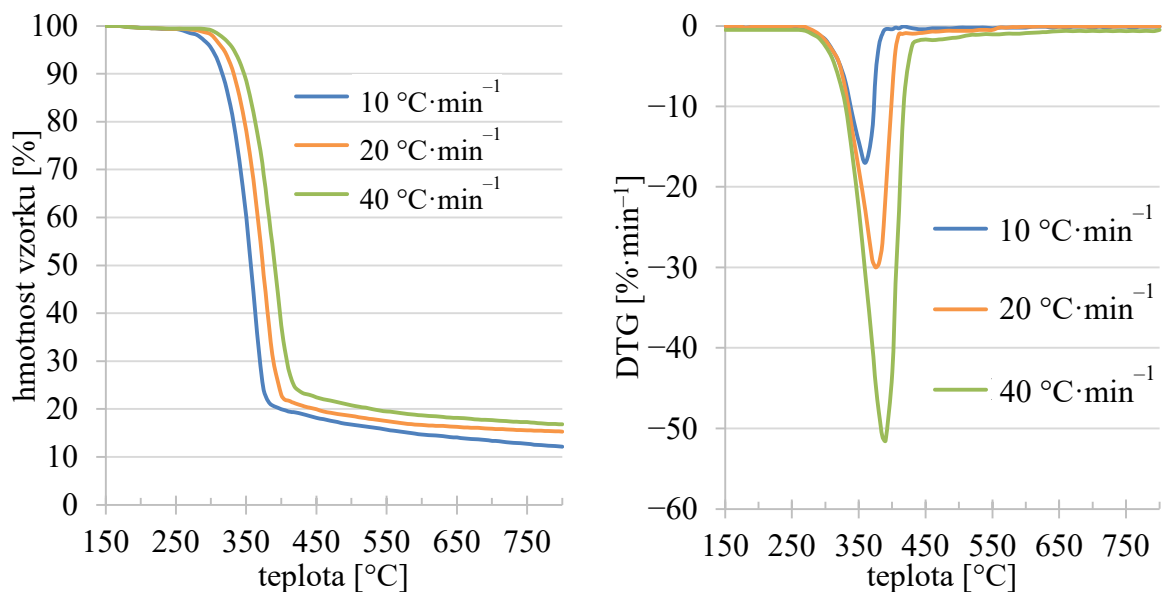
Termický rozklad celulózy, hemicelulózy i ligninu (CHL) probíhá ve fytomase současně, přesto vykazují každá složka jinou tepelnou odolnost. Jako první dochází při ohřevu k rozkladu hemicelulózy, o něco později celulózy. Quan et al. [29] měřil hmotnost izolovaných hlavních složek fytomasy při ohřevu v redukční atmosféře dusíku pomocí termogravimetrického analyzátoru (TGA) při různých rychlostech ohřevu (viz obrázek 5.1 vlevo). Extrakce čisté hemicelulózy je prakticky nemožná a byla tak nahrazena xyланem. Z grafů je vidět, že hmotnost xyланu začíná klesat již při asi 250 °C a rapidní rozklad je dokončen při 325 °C. Celulóza je teplotně odolnější, maximum rozkladu nastává při 360 °C. Zároveň se rozkládá i lignin, ten však má velmi široké rozmezí teplot. V pokročilé fázi termolýzy bývá ve vzorku přítomen již pouze (značně pozměněný a degradovaný) lignin. Na obrázku 5.1 vpravo je zobrazena derivace hmotnosti vzorku podle času (DTG) a vyjadřuje tedy rychlost úbytku a přehledně zobrazuje maxima rozkladných reakcí [24; 26].



Obrázek 5.1. Rozklad celulózy, hemicelulózy (xylanu) a ligninu při ohřevu rychlostí $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ [29].

Zásadní vliv na průběh rozkladu má rychlost ohřevu. Na obrázku 5.2 je vidět, že při pomalém ohřevu probíhají reakce při nižších teplotách. Dá se tedy předpokládat, že při rychlostech ještě nižších (potažmo delších dobách zdržení) budou probíhat mnohem dříve. Zároveň rychlý ohřev způsobuje prudší reakce, které tak proběhnou během velmi krátkého okamžiku. Hemicelulóza (xylan) i lignin vykazovaly identický trend jako zobrazená celulóza. Quan et al. dále měřil výtěžnost produktů dle skupenství. Nejvíce tuhého podílu získali z pyrolýzy ligninu (až 61 %), který však produkoval minimum kapalné fáze. Celulóza i hemicelulóza se chovají velice podobně, nejvyšší je výtěžek plynu (hlavně CO a CO_2) [29; 30].

Váženým průměrem tří hlavních složek dle jejich obsahu v biomase lze do jisté míry předpovědět chování dané biomasy při zvýšené teplotě. Některé výzkumy však naznačují, že spolu jednotlivé složky reagují a superpozice tedy nemusí vždy poskytnout uspokojivé výsledky [29].



Obrázek 5.2. Rozklad celulózy při různých rychlostech ohřevu [29].

5.3 Vznik částic při termolýze biomasy

Ať už je biomasa vystavena zvýšené teplotě za přítomnosti kyslíku či bez něj, produkuje značné množství drobných částic, lišících se velikostí, morfologií a složením. Zpravidla jsou vlastnosti částice odvozeny od jejího původu. Z tohoto hlediska rozlišujeme částice dle mechanismu vzniku na:

- neprchavé částice popela,
- prchavé částice popela,
- prchavé organické složky,
- saze.

Anorganické sloučeniny tvořící popelovinu jsou v homogenní části biomasy (např. dřevě) uloženy v buněčných stěnách, jsou tedy rozmístěny víceméně rovnoměrně. Při spalování dochází k oxidaci spalitelných složek, přičemž bez jakéhokoli proudu vzduchu zůstanou složky nespalitelné v ohništi jako popel. Komínový tah při běžném hoření však způsobuje, že malá část popeloviny může odcházet se spalinami jako tuhý úlet. Stejným mechanismem se může do spalin dostat i kus nevyhořelého paliva, tedy částice bohatá na uhlík.

Výše zmíněným způsobem vznikají částice z anorganických sloučenin o vyšší teplotě tání (SiO_2 , CaO , Al_2O_3) a během spalování tedy nemění skupenství. Určitá část anorganických sloučenin a prvků se však vypaří a odchází společně se spalinami v podobě par, případně dále reaguje s přítomnými molekulami plynů či jiných sloučenin ve spalinách. S ochlazováním spalin pak tyto páry kondenzují a vytvářejí ty nejmenší částice (<10 nm) procesem zvaným nukleace. Podobně se chovají také prchavé organické složky, což jsou těžké uhlovodíky kondenzující nejpozději při pokojové teplotě, souhrnně označované jako dehty. Kondenzace pak probíhá na všech dostupných površích, tedy i na již přítomných částicích nehledě na původ vzniku, a výsledná částice je tak nezřídka směsí složek různého původu.

Omezení tvorby částic z popela je problematické, neboť závisí na obsahu a složení popeloviny biomasy a je tedy nezávislé na kvalitě spalování. Při uvolňování prchavé hořlaviny vznikají polyaromatické uhlovodíky (PAH), které jsou velmi komplexní směsí uhlovodíků o různém počtu a orientaci benzenových jader. Při dostatečně vysoké koncentraci plynných uhlovodíků se mohou tvořit saze, jejichž primární částice jsou většinou kulovitěho tvaru o průměru v desítkách nanometrů, které se spojují do aglomerátů a tvoří typické řetízkoité struktury. Ty mohou být složeny ze stovek i tisíců primárních částic a jejich tvar je natolik nepravidelný, že reálný průměr (délka) částice je zcela odlišný od průměru elektrické mobility. Takovéto částice ve spalinách jsou známkou nedokonalého spalování, což je typické zejména pro spalování v lokálních topeništích. Produkci částic tímto mechanismem lze redukovat dostatečně vysokou teplotou v ohništi, dostatkem vzduchu (kyslíku) a dostatečným časem setrvání v těchto podmínkách. Aglomerací pak mohou z primárních částic vznikat dlouhé řetězce typické pro spalovací procesy [3; 7; 31; 32; 33].

Konečnými produkty pyrolýzy čisté celulózy jsou tuhý zbytek, kondenzovatelné látky a lehké plyny (CO , CO_2 , CH_4), které vznikají buď přímo z celulózy, nebo pyrolýzou mono- a oligosacharidů jakožto meziproductů. Kondenzovatelné látky (dehty) jsou uvolněné z prchavé hořlaviny a jsou majoritní složkou částic z pyrolýzy celulózy. Ačkoli mohou být tvořeny stovkami různých látek, těmi hlavními jsou pyranony (zejména levoglukosan), furany (dianhydro-D-glukopyranóza, 5-hydroxymethylfurfural, furfural) a nízkomolekulární lineární látky (hydroxyacetaldehyd). Nejvýznamnějším produktem pyrolýzy celulózy (podíl v desítkách procent) je levoglukosan, jehož zvýšená produkce zřejmě souvisí se štěpením glykosidické vazby. Díky tomu lze pozorovat výrazně vyšší podíly furanů a nízkomolekulárních lineárních látek na úkor pyranů při pyrolýze fragmentů celulózy, tj. celobiózy a glukózy. Ve srovnání s celulózou produkují obecně tyto fragmenty látky téměř stejné, ale v odlišných poměrech.

Na rozdíl od celulózy není hemicelulóza jednou konkrétní látkou a její složení tak závisí na typu výchozí biomasy i způsobu izolace [34]. Obecně však dekompozice hemicelulózy začíná dříve a mezi konečnými produkty jsou více zastoupeny lehké plyny, kapalné frakce (především furfuralu a kyseliny octové) je zase méně. Složení produktů pyrolýzy hemicelulózy, ale i monosacharidů (arabinózy, galaktózy, manózy) je podobné jako v případě celulózy. Běžných způsobů izolace ligninu existuje minimálně pět, což značně komplikuje jeho charakterizaci, neboť se různě získané ligniny dosti liší. Pyrolýzou ligninu vznikají látky odlišné od výše zmíněných, a to zejména fenoly (guajakoly, syringoly, fenol a hydroxyfenoly). Rovněž výtěžek tuhého podílu je značně vyšší.

U pyrolýzy všech složek je nicméně viditelná silná závislost na teplotě. Některé studie se zabývají pyrolýzou ve vyhřátém reaktoru, tedy při vyšších teplotách než jsou minimální teploty rozkladu, zatímco v TGA je v okamžiku vzniku částic mnohdy nedostatečná teplota pro sekundární reakce. Celý proces je obecně značně komplexní a aplikovat závěry jiných autorů na podmínky této práce lze jen s velkou rezervou [27; 35; 36; 37].

6 Analýza a zhodnocení poznatků

Studii zabývajících se emisemi jemných částic při spalování celulózy, hemicelulózy a ligninu (CHL) v TGA není mnoho a pouze jedno pracoviště se současně zabývá časovým průběhem emisí v závislosti na teplotě. Ve studiích McLaughlina a Belmontové lze dohledat celkové emisní faktory počtu i hmotnosti částic na jednotku hmotnosti paliva při pyrolýze CHL [38], v druhé práci doplněné i o časový průběh celkové koncentrace [39]. V obou pracích se navíc autoři snaží nasimulovat reálný vzorek biomasy na základě známého obsahu CHL pomocí jednoduché superpozice. Maryandyshev et al. [40] sice uvádí početní koncentraci částic při pyrolýze CHL, nicméně pouze při spalování ve vzduchu, navíc v závislosti na čase. Výsledky tak nelze kvůli izotermické fázi a možnému nelineárnímu ohřevu vztáhnout na teplotu. Quan et al. [29] sledoval především výtěžky tuhé, kapalné a plynné frakce při pyrolýze CHL, nicméně částice lze ztotožnit přímo s produkty kapalnými a získat tak alespoň celkový hmotnostní emisní faktor. V ostatních studiích pak lze vyčíst pouze velikostně rozlišené [41] či celkové [42] emisní faktory pro konkrétní podmínky, navíc se jedná o spalování biomasy v atmosféře podobné vzduchu.

Největší mezerou je neexistence emisních charakteristik jednotlivých složek biomasy (tj. CHL) pro různé spalovací podmínky, neexistence velikostně rozlišených koncentrací částic v závislosti na teplotě a naprostá nejednotnost v použitých metodách měření emisních faktorů díky čemuž jsou existující práce mezi sebou téměř neporovnatelné. Pokud budou zmíněné faktory zkoumány na jednom pracovišti, měly by být mezi sebou přímo a snadno porovnatelné. Hemicelulóza i lignin jsou obtížně extrahovatelné a jejich vlastnosti a složení závisí na způsobu extrakce i výchozí surovině. Tyto dvě složky tedy budou vyžadovat více pozornosti než celulóza, hemicelulóza je navíc obecný pojem. Prosté označení „lignin“ či „hemicelulóza“, vyskytující se ve většině studií, je tak zcela nedostatečné. Pokud by se každé fázi termického rozkladu složek CHL daly přisoudit konkrétní hodnoty emisí, bylo by snadnější najít kritické teploty a hlavní „viníky“ emise částic. I při měření v TGA je několik proměnných, kterými může operátor děj ovlivňovat. Výhodou však je, že jednou nastavené hodnoty zůstávají konstantní, narozdíl od poměrně náhodného děje spalování v kotli. Většina faktorů byla prostudována již dávno (složení atmosféry, rychlost ohřevu, velikost, tvar a obecně typ vzorku [29; 27; 37; 43; 44]), opět zde však chybí odpovídající emise částic.

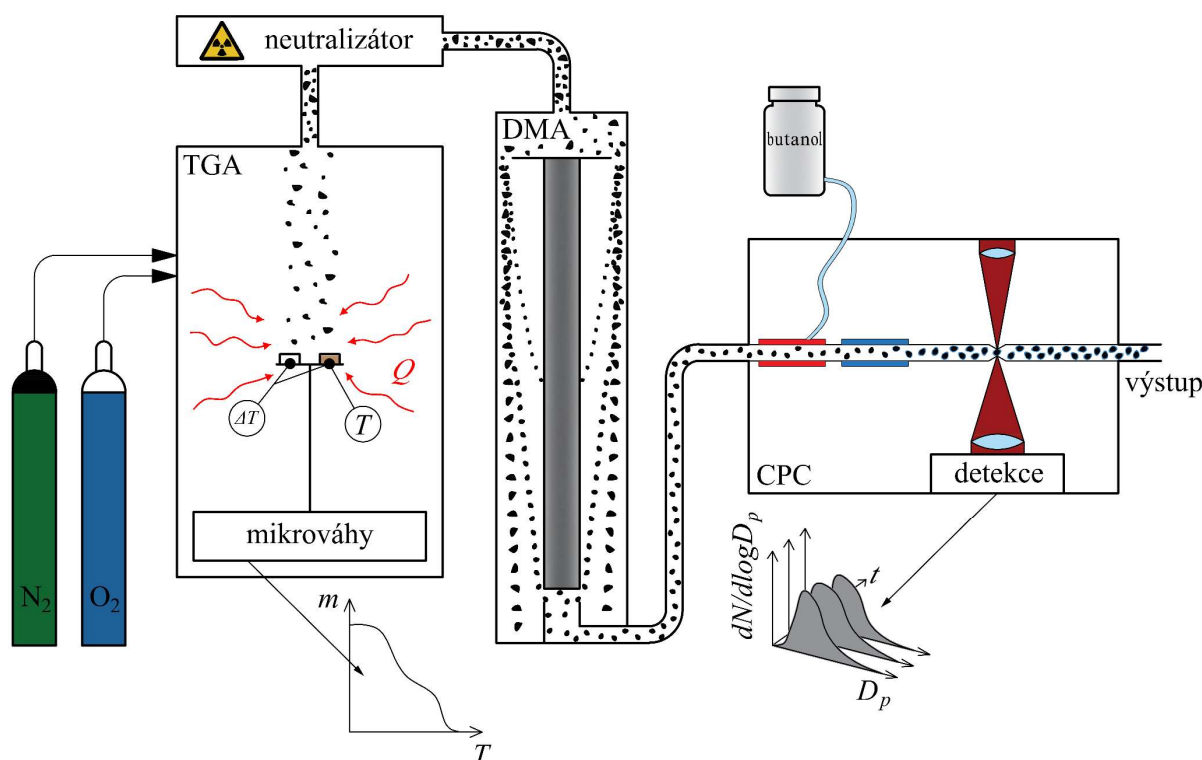
Jako nejjednodušší model pro předpověď chování reálného vzorku biomasy se jeví prostý vážený průměr hlavních tří složek, jež lze dle McLaughlina a Belmontové pro predikci emisí částic použít s dostatečnou přesností [38; 39]. Podle dalších však spolu složky vzájemně více či méně reagují a ačkoli rozdíl mezi spočtenými a změřenými DTG křivkami jsou relativně malé, v případě částic jsou již značné [27; 35]. Výstupy z těchto analýz poté mohou sloužit jako vstup do složitějších numerických modelů formace částic v průběhu spalovacího procesu (např. do hojně používaného Bio-CPD [45]), případně pro jejich verifikaci [46]. Metoda superpozice sice nikdy nedokáže implementovat veškeré proměnné, které do procesu vstupují, ale při zachování identických podmínek při srovnávání by mohla být dostatečně přesná pro zběžné vyhodnocení.

Morfologie částic polévatého prachu se sleduje především v atmosféře [47], ale existují studie zaměřené konkrétně na emise ze spalování biomasy [31]. Zde se však jedná o emise z kotle, relevantní práce zabývající se částicemi ze spalování v laboratorním měřítku nalezena nebyla. Také při studiu morfologie je možné vycházet z poznatků McLaughlina a Belmontové [38; 39]. Pyrolýzou vzniklé částice byly při jejich experimentech téměř eliminovány při průchodu termodenudérem vyhřívaném na 300 °C, což potvrzuje vysokou volatilitu těchto částic a absenci sazí či jiných částic s vyšší teplotou varu. Pro ověření jejich závěrů byly tedy vzniklé částice během experimentů fyzicky odebírány na filtr k následné analýze.

7 Použité metody

Hlavním cílem práce je dát do souvislosti úbytek hmotnosti vzorku při zvyšující se teplotě a související emise jemných a ultrajemných částic. Kvůli obrovské nahodilosti spalovacích procesů byly všechny experimenty prováděny v laboratorních podmínkách tak, aby byly co nejvíce potlačeny nerelevantní proměnné. Pozornost je zaměřena především na termolýzu tří základních složek biomasy – celulózy, hemicelulózy a ligninu.

Schéma měřicí sestavy je zobrazeno na obrázku 7.1, fotografie na obrázku 20.1 v příloze (zde je TGA vpravo, spojen trubičkou s čítačem částic vlevo, v pozadí jsou pak tlakové lahve). Pro ohřev vzorků bylo využito termogravimetrického analyzátoru STA 449 F3 Jupiter německé firmy Netzsch. Vzorky byly umístěny do malého kelímku o průměru 6 mm a objemu 85 μl z Al_2O_3 (viz obrázek 20.5 vlevo). V TGA jsou takovéto kelímky dva: jeden se vzorkem, druhý prázdný. Z rozdílu teplot obou kelímků lze poté stanovit uvolňované či spotřebovávané teplo reakcí či tepelnou kapacitu vzorku metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), která však nebyla do práce zahrnuta. Hlavním přínosem TGA je kontinuální měření hmotnosti vzorku při jeho zahřívání. Rychlost ohřevu i maximální teplota (neboli průběh teploty) lze snadno nastavit a přístroj je pak schopen jej velmi přesně replikovat u všech vzorků. Do uzavřeného prostoru TGA byly přiváděny plyny (dusík čistoty 5.3 a kyslík čistoty 5.0) z tlakových lahví v různém poměru. Díky tomu bylo možné nasimulovat čistě pyrolýzní (redukční) atmosféru (při 0 % O_2), atmosféru podobnou vzduchu (21 % O_2) nebo jakýkoli poměr mezi těmito extrémními hodnotami. Pro co nejpřesnější výsledky byla pro každé nastavení provedena tzv. korekce, tedy test bez vzorku, čímž je vyloučen vliv proudících plynů, vztlaku kelímku apod. Výstupem z TGA je pak závislost hmotnosti vzorku na čase, potažmo na teplotě.



Obrázek 7.1. Schéma měřicí sestavy.

Vzniklé spaliny byly následně vedeny nerezovou, elektricky vodivou trubičkou do čítače částic americké firmy TSI. Ten funguje na principu třídění částic pomocí DMA ve skenujícím spektrometru mobility částic (SMPS 3080) a sledování koncentrace částic pomocí

kondenzačního čítače částic (CPC 3775). Toto zařízení umožňuje sledovat částice od 2 do 1000 nm v průměru (nikoli však najednou, ale s proměnným nastavením) s logaritickým rozlišením 64 kanálů na jednu dekádu průměru. Technicky vzato se jedná o průměry elektrické mobility.

V neutralizátoru je nejprve měkkým rentgenovým zářením upraven náboj částic na rovnovážné hodnoty (viz tabulku 2.2). Tento polydisperzní aerosol je poté v DMA (model 3081) roztříděn dle elektrické mobility a jako monodisperzní veden do CPC. Zde prochází trubicí, jejíž stěny jsou napuštěny butanolem a zahřáty na teplotu 39 °C, díky čemuž dojde k nasycení aerosolu butanolovými parami. Dále je teplota snížena na 14 °C, butanol zkondenzuje na přítomných částicích, zvětší jejich průměr a pak je lze detekovat laserem. Bez tohoto procesu by byly sledované částice opticky nedetekovatelné. Změřit koncentraci všech intervalů (tj. celou distribuční křivku) dokáže přístroj v závislosti na nastavení za desítky sekund. Výstupem z čítače je tak soubor distribučních křivek s časovým rozestupem okolo jedné minuty. Kombinací dat z TGA a čítače částic pak může být souhrnný graf, z něhož je patrné, kolik a jak velkých částic se uvolňuje při konkrétní teplotě.

Nejčastěji volenou rychlostí ohřevu v TGA je 10 K·min⁻¹. V kotlích je však dosahováno rychlostí mnohem vyšších, kterých ve zmíněném TGA nelze dosáhnout, na rozdíl např. od pádových trubkových pecí. Během procesu torrefakce je nicméně pro maximalizaci výtěžnosti tuhého podílu běžně dosahováno rychlostí jen jednotek stupňů za minutu. Výsledkem těchto experimentů bylo zjistit, zda nelze rychlostí ohřevu pozitivně ovlivnit tvorbu částic.

Dostatečnou teplotou pro úplné spálení biomasy v rozumném čase je asi 400 °C (teoreticky i méně, avšak v mnohem delším čase). Podle zvolené rychlosti ohřevu a přítomného množství kyslíku by však za tuto dobu vzorek pravděpodobně nedohořel. Při vysokých teplotách je spalování v TGA spíše difuzní a zvyšování teploty tak urychluje hoření jen mírně.

V dané měřicí trati je spousta proměnných, z nichž některé byly v rámci této práce zkoumány, zatímco jiné byly ponechány konstantní. Pro všechny experimenty bylo totožné následující nastavení:

- celkový průtok plynů N₂ + O₂ 300 ml·min⁻¹, což odpovídá standardnímu průtoku vyvíjenému čerpadlem čítače částic,
- maximální teplota 600 °C, kdy je již produkce částic většiny vzorků zanedbatelná,
- hmotnost vzorku 1 mg (vysvětleno v kapitole 8.2),
- měřený rozsah průměrů elektrické mobility 17,5–532,8 nm,
- interval měření distribuce částic 60 sekund.

Naopak mezi zkoumané proměnné patří:

- typ vzorku (kapitola 7.1 a 9.1),
- obsah kyslíku ve spalovací atmosféře (kapitola 9.2),
- rychlost ohřevu (kapitola 9.3).

V softwaru čítače částic byla vždy zapnuta korekce pro difuzi a vypnuta korekce vícenásobného náboje částic. První zmíněná korekce má výrazný vliv na koncentraci nejmenších částic, které velice snadno ulpívají na všech dostupných površích a do samotného detektoru se jich dostane minimum. Korekce vícenásobného náboje naopak ovlivňuje především částice větší, které mají vyšší pravděpodobnost nejednotkového náboje (viz tabulku 2.2). Do této korekce však vstupují informace o částicích, které již mohou být mimo měřený rozsah. Například částice o průměru 2 μm a se dvěma elementárními náboji se bude v DMA chovat stejně, jako 1 μm částice s nábojem jedním a počet 1 μm částic tak bude nadsazen. Zde by pomohlo znát koncentrace 2 μm částic, jenže ty jsou již mimo měřitelný rozsah.

7.1 Zkoumané vzorky

Studovány byly především vzorky celulózy, hemicelulózy a ligninu. Celkem 19 vzorků v laboratorní čistotě bylo nakoupeno u různých dodavatelů (viz tabulku 7.1) v roce 2021. Celulózu lze připravit poměrně čistou a jednotlivé vzorky se tak z chemického hlediska neliší. Jako zástupce hemicelulózy bylo vybráno vícero různých polysacharidů. Lignin je zastoupen třemi různými vzorky. Zahrnuty byly také jednotlivé monosacharidy tvořící hemicelulózy, disacharid celobióza a dvě uronové kyseliny. Tyto chemikálie pak byly porovnávány s reálnými vzorky biomasy. Každému vzorku byla přiřazena zkratka, jež bude dále v práci výlučně používána namísto dlouhého názvu a psána kurzívou.

Tabulka 7.1. Seznam zkoumaných vzorků.

zkratka	vzorek	název dle dodavatele	dodavatel
celulózy			
<i>1cel</i>	mikrokrytalická, prach	microcrystalline, powder	S-A
<i>2cel</i>	vlákná (střední)	fibers, (medium)	S-A
hemicelulózy			
<i>3xyl</i>	xylan z kukuřičného klasu	Xylan from Corn Core	TCI
<i>4xyl</i>	xylan (buk)	Xylan (Beechwood)	Megazyme
<i>5aragal</i>	arabinogalaktan (modřín)	Arabinogalactan (Larch Wood)	Megazyme
<i>6galman</i>	galaktomanan (guar)	Galactomannan (Guar; Medium Viscosity)	Megazyme
<i>7gluman</i>	glukomanan (konjak)	Glucomannan (Konjac; Low Viscosity)	Megazyme
<i>8man</i>	manan	Mannan (1,4-β-D-Mannan)	Megazyme
ligniny			
<i>9lig</i>	Kraft, zásada	Lignin, kraft, alkali	S-A
<i>10lig</i>	<i>dealkaline</i>	Lignin (Dealkaline)	TCI
<i>11lig</i>	<i>alkaline</i>	Lignin (Alkaline)	TCI
monosacharidy			
<i>12xlz</i>	D-xylóza	D-(+)-Xylose	S-A
<i>13glu</i>	D-glukóza	D-(+)-Glucose	S-A
<i>14mnz</i>	D-manóza	D-(+)-Mannose	S-A
<i>15gal</i>	D-galaktóza	D-(+)-Galactose	S-A
<i>16ara</i>	L-arabinóza	L-(+)-Arabinose	S-A
disacharidy			
<i>17clb</i>	D-celobióza	D-(+)-Cellobiose	S-A
uronové kyseliny			
<i>18ghuur</i>	D-glukuronová kyselina	D-Glucuronic acid	S-A
<i>19galur</i>	D-galaktouronová kyselina	D-(+)-Galacturonic acid monohydrate	S-A
dřeviny			
<i>20dub</i>	dubové dřevo		
<i>21buk</i>	bukové dřevo		
<i>22smr</i>	smrkové dřevo		
<i>23bku</i>	buková kůra		

Pozn.: S-A – Sigma-Aldrich, TCI – Tokyo Chemical Industry

Všechny nakoupené vzorky byly v podobě různě zbarvených prášků (viz obrázek 20.2) a nebylo tedy třeba je před analýzou nijak upravovat. Vzorky dřevin byly odebrány z hranolů

z masivního dřeva (kůra pak z palivových polen) a následně namlety a prosety na frakci 250–500 μm . Hrubý rozbor a sypaná hmotnost všech paliv včetně postupu je uveden v kapitole 19.2. Z hrubého rozboru jsou patrné značné rozdíly zejména mezi třemi ligniny, ale také mezi xylany. Jednotlivé monosacharidy i celulózy jsou si dle očekávání velmi podobné.

7.2 Obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu v biomase

Pro porovnání s reálnou biomasou bylo potřeba provést rozbor a určit, kolik obsahuje jednotlivých složek. Z hlediska této analýzy se biomasa skládá z celulózy, hemicelulózy, ligninu, extrahovatelných látek a popeloviny, která byla u vzorků *20buk–23bku* určena hrubým rozbohem (pro podrobný postup viz kapitolu 20.2). Extrahovatelné látky jsou látky rozpustné v určitých rozpouštědlech, v tomto případě čistým ethanolem, směsí ethanol-toluenu a vody. Stanovení zbylých složek se provádí postupným louhováním extrahovatelných látek zbavených vzorků. Tak například lignin je nerozpustný ve zředěné kyselině sírové, zatímco holocelulóza (tedy celulóza a hemicelulóza) ano. Lignin se naopak stává rozpustným v roztoku kyseliny octové (s pomocí chloritanu sodného) a ve zbylé holocelulóze lze stanovit obsah celulózy, která není rozpustná v roztoku hydroxidu sodného. Podíl hemicelulózy je pak dopočten do 100 % hmotnosti bezpopelnaté sušiny. Podrobný postup stanovení CHL je rozepsán v kapitole 20.3.

Pro zjištění opakovatelnosti metody byla analýza *20dub* provedena třikrát (viz tabulku 7.2). Díky podobnosti všech hodnot a obecné neexaktnosti této metody bylo pro ostatní vzorky zvoleno jako dostačující jedno stanovení, nicméně pro *20dub* byl použit průměr tří naměřených hodnot.

Tabulka 7.2. Procentuální podíl extrahovatelných látek, celulózy, hemicelulózy, ligninu a popeloviny vzorků *20dub–23bku*.

%	extrahovatelné látky				lignin	holocelulóza		popelovina
	ethanol	eth-tol	voda	celkem		α -celulóza	hemicelulóza	
<i>20dub</i>	6,7	0,8	3,3	10,7	21,7	40,3	27,3	0,1
<i>20dub1</i>	6,2	0,7	3,4	10,3	22,0	39,9	27,7	–
<i>20dub2</i>	6,8	0,8	3,4	11,0	21,5	41,2	26,2	–
<i>20dub3</i>	6,9	0,7	3,2	10,9	21,6	39,7	27,9	–
<i>21buk</i>	1,2	0,3	0,9	2,4	20,6	44,0	33,1	0,4
<i>22smr</i>	1,6	0,2	0,8	2,6	25,0	46,5	25,9	0,2
<i>23bku</i>	2,2	0,5	2,6	5,3	36,5	35,1	23,2	7,9

Hodnoty včetně popeloviny nedávají dohromady 100 %, neboť ta je zřejmě ovlivňována během jednotlivých procedur. Rozlišuje se zde v kyselině rozpustná a nerozpustná popelovina, kdy například v rýžových slupkách je popelovina zcela nerozpustná a všech 10,7 % je tedy součástí ligninu, zatímco v pšeničné slámě je v kyselině rozpustná jen zhruba polovina celkového obsahu popeloviny [48]. U prvních tří dřevin je tento problém zanedbatelný, ale *23bku* má již obsah popeloviny značný. Řešením by bylo provést korekci a v každém vzorku CHL samostatně vyhodnotit obsah popelovin, což však pro nízké množství vzorků nebylo možné. Jiné studie nicméně uvádí podobné hodnoty [49–52]. Rozdíly mohou být způsobeny lehce odlišným postupem, ale především jedinečností každého kusu dřeva.

7.3 Morfologie částic

Dalším cílem práce bylo zhodnotit morfologii částic ze spalování. Částice mohou mít různé tvary v závislosti na svém původu vzniku. Úlet popela nelze z principu použité sestavy očekávat, prchavé složky popela budou pravděpodobně u většiny vzorků bezvýznamné díky jeho nízkému obsahu. Hlavní podíl však budou zřejmě zaujímat dehty, tedy zkonduzované těžké uhlovodíky, případně také saze. Z dřívějších měření lze očekávat především částice PM_{10} s modem okolo 100 nm, což vylučuje použití jakéhokoli optického mikroskopu [1].

Elektronová mikroskopie je velice obsáhlé téma, jehož podrobný rozbor v této práci není možný ani potřebný. Ačkoli si autor uvědomuje jistá zjednodušení, která činí v následujícím popisu, jsou v zájmu srozumitelnosti jsou nutná. Popis se tedy bude týkat zejména pojmů, jež jsou používány dále v práci.

Principem snímání pomocí SEM je ostřelování vzorku proudem primárních elektronů, jež jsou v materiálu po mnohačetných srážkách s okolními atomy odraženy zpět k povrchu (tzv. metoda zpětně odražených elektronů, BSE). Primární elektrony také mohou vymrstit valenční elektrony atomů vzorku, které pak nazýváme sekundární elektrony (SE). SE mají výrazně nižší energii oproti BSE (jednotky až nižší desítky eV oproti až desítkám keV), takže dostatečnou energii k opuštění vzorku (a následné detekci) mají vzniklé SE maximálně v hloubce několika nanometrů. Díky tomu je metodou SE zobrazen především samotný povrch. BSE mají výrazně vyšší energii a mohou tedy pocházet z hloubky několika mikrometrů (v závislosti na materiálu vzorku, urychlovacím napětí, úhlu dopadu atd.), což znamená, že některé drobné struktury se mohou stát zčásti průhlednými. Vzorky jsou umístěny v komoře s vysokým vakuem (0,01 Pa), takže elektrony, které opustí povrch vzorku, mohou být bez jakýkoli interakcí svedeny do detektoru. Jelikož paprsek elektronů může být namířen v jeden okamžik pouze na jedno místo, je snímku dosaženo postupným skenováním jednotlivých bodů (pixelů) po řádcích. Delším setrváním na jednom místě se zvyšuje poměr signálu a šumu (SNR) a obraz je tak kvalitnější. Reálně je pak snímek vytvořen v řádu sekund až minut.

Základním požadavkem pro úspěšné pořízení snímku je elektrická vodivost vzorku, díky níž je proud přebytečných (neodražených) elektronů odváděn. U hůře vodivých vzorků lze snížit urychlovací napětí či intenzitu paprsku, nicméně za cenu zhoršení SNR. Elektricky nevodivé vzorky je pak nutné zvodivět vrstvou čistého uhlíku či kovu. Naprašování kovem (nejčastěji zlatem) se děje pomocí bombardování kovového terče nabitými ionty inertního plynu za nízkých tlaků, čímž dochází k eekci atomů daného kovu a následné depozici na vzorku. Při pouhličení se uhlíkovým vláknem vede elektrický proud a odporem se vlákno zahřívá až na sublimační teplotu. V obou případech je podstatné, že dochází k depozici vodivého materiálu po jednotlivých atomech ve velice tenké vrstvě několika nanometrů, takže morfologie vzorku je jen minimálně ovlivněna [53].

Pro studium morfologie takto malých částic byl tedy zvolen rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop (SEM) TESCAN LYRA3, jenž se nachází v čistých prostorách laboratoří CEITEC Nano v Brně. Po srovnání několika filtračních substrátů (viz kapitulu 8.8) bylo nakonec rozhodnuto odebírat částice na netkanou textilní vrstvu respirátoru třídy FFP2, pokovenou 10nm vrstvou zlata.

8 Přípravná měření

Ještě před zahájením samotného měření byla velká pozornost věnována zavedení metody, neboť žádné standardní postupy neexistují. Zcela zásadním parametrem je výběr hmotnosti vzorku, z opakovatelnosti měření lze zase usoudit, nakořik je experiment náhodným dějem. Přínosné je také vědět, kolik částic je mimo zvolený interval průměrů a které tudíž nejsou v práci postihnuty. Pokud není řečeno jinak, byla jako standardní vzorek v následujících experimentech použita celulóza *Icel*.

8.1 Dopravní zpoždění

Než se částice z TGA dostanou do čítače, musí urazit vzdálenost cca 1 metr skřze nerezovou trubičku, navíc je třeba přičíst odezvu čítače. Toto dopravní zpoždění bylo zjiřtěno velice jednoduchým způsobem, a to připojováním a odpojováním přívodní trubičky. Střídavě tak byl nasáván okolní vzduch a zcela čistý plyn z TGA. První částice detekoval přístřoj průměrně za 37 sekund od rozpojení, koncentrace se ustálila asi po minutě. Na základě tohoto zjiřtění budou výsledky z čítače vždy o jednu minutu posunuty, aby měřené emise odpovídaly okamžiku svého vzniku.

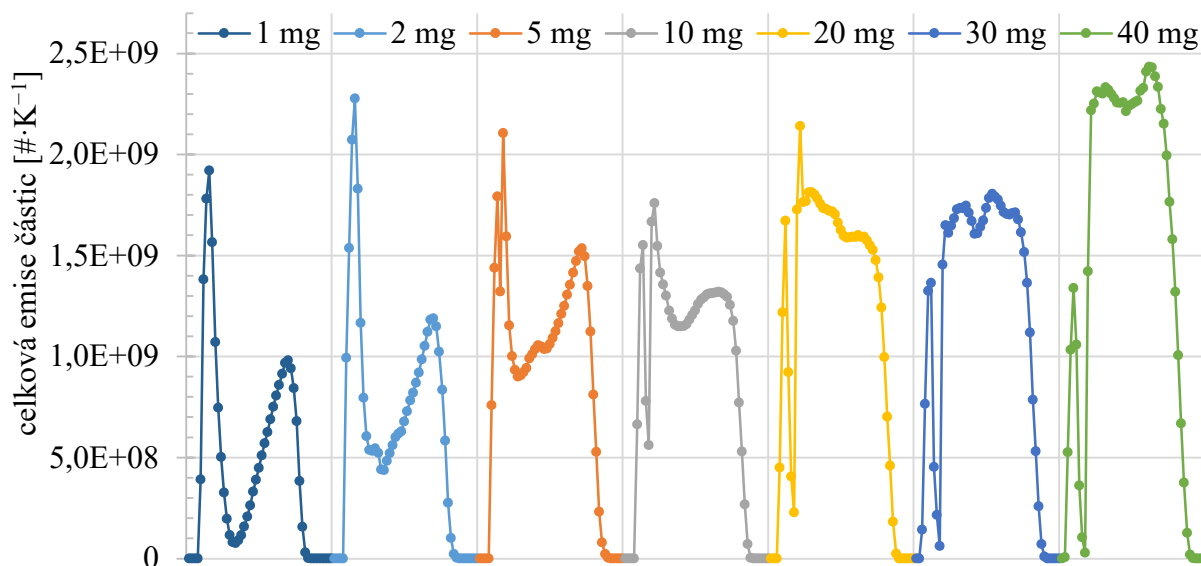
8.2 Hmotnost vzorku a ředění

Hmotnost vzorku měla být původně jedním ze studovaných parametrů, což se nakonec ukázalo jako nereálné. Odměřeno bylo 7 různých hmotností od 1 mg až po úplné naplnění kelímku při 40 mg, při 0 % O₂ a rychlosti ohřevu 10 K·min⁻¹. Na obrázku 8.1 jsou vedle sebe srovnána jednotlivá měření, pro přehlednost jsou zobrazena vedle sebe. Části bez emise částic byly odebrány a křivky tak zachycují emisi ve stejném okamžiku (při stejné teplotě). Vyřší hmotnost dle očekávání produkuje více částic, nicméně tato závislost není zdaleka lineární. Zásadní je však tvar křivek, kdy zhruba od 5 mg výře dochází v prvních minutách k nárůstu emise a následně k velmi výraznému poklesu, jehož hloubka roste s hmotností vzorku. Možným vysvětlením je shlukování částic do velikostí mimo měřený rozsah. Posun modu byl pozorován (z 88 na 146 nm pro 1 a 40 mg), nicméně částic na horní mezi měřeného rozsahu bylo detekováno minimum. Pravděpodobnější je zahlcení přístroje, kdy aerosol při velmi vysokých koncentracích tvoří homogenní kouřovou „stěnu“ a detektor pak není schopen částice rozlišit.

Na základě zmíněného zjiřtění byla pro všechny experimenty jako ideální zvolena hmotnost 1 mg. Nutno přiznat, že se jedná o extrémně malé množství, jehož důsledkem je znatelná nepřesnost při odvažování všech vzorků. Za přijatelnou hmotnost bylo považováno 1±0,05 mg. Větřší problémy toto množství způsobilo přístřoji TGA, který pro přesné měření požaduje hmotnosti vyšřší. Ačkoli je i s 1mg vzorkem schopen zobrazit základní tvar úbytku hmotnosti, lze pozorovat poněkud nelogické nárůsty hmotnosti (viz obrázek 20.7). Jelikož je spřažení čítače částic a TGA základní myřlenkou této práce, bylo rozhodnuto, že pro každé nastavení budou částice měřeny s 1 mg vzorku, ale následně bude bez čítače odměřeno 10 mg vzorek. Při vyšřších hmotnostech sice může docházet k posunu reakcí do oblasti nižřších teplot (vyšřší tepelnou kapacitou) nebo i teplot vyšřších (vyšřším uvolněným teplem), nicméně z obrázku 20.8 je zřejmé, že zobrazené navážky jsou stále natolik malé, že tento efekt je zcela zanedbatelný. Posun teploty maximálního úbytku hmotnosti je mezi 1 a 10 mg jen 4 °C.

Pokud pomineme 1 a 2 mg, což jsou pro TGA zřejmě příliš nízké navážky, lze na obrázku 20.7 pozorovat zvyšující se podíl tuhého zbytku se zvyšující se hmotností. V těchto experimentech proudil do přístroje pouze dusík a mělo by se tak jednat čistě o pyrolýzu. Na plynovém chromatografu Agilent 8860 však bylo zjiřtěno, že i při takovém nastavení je ve výstupním plynu 0,39 % O₂, který zřejmě difunduje do tratě, a i přes veřkerou snahu se pronikání nepodařilo zamezit. Může zde tedy docházet k drobné oxidaci tuhého zbytku, což se

výrazněji projevuje na méně hmotných vzorcích. Jelikož oxidací uhlíku žádné částice nevznikají (jak bude popsáno v kapitole 8.6) není třeba této oblasti věnovat příliš pozornosti a lze použít křivku TGA pro 10mg vzorek společně s emisemi pro 1mg. Navíc se zřejmě koncentrace O_2 postupně snižuje proplachováním dusíkem, neboť ani při extrémně dlouhých experimentech při rychlosti ohřevu $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (včetně chladnutí tedy po více než 3,5 hodinách o teplotě $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) nedošlo k dohoření tuhého zbytku.



Obrázek 8.1. Celková emise částic při pyrolýze *Icel* pro různé hmotnosti vzorku.

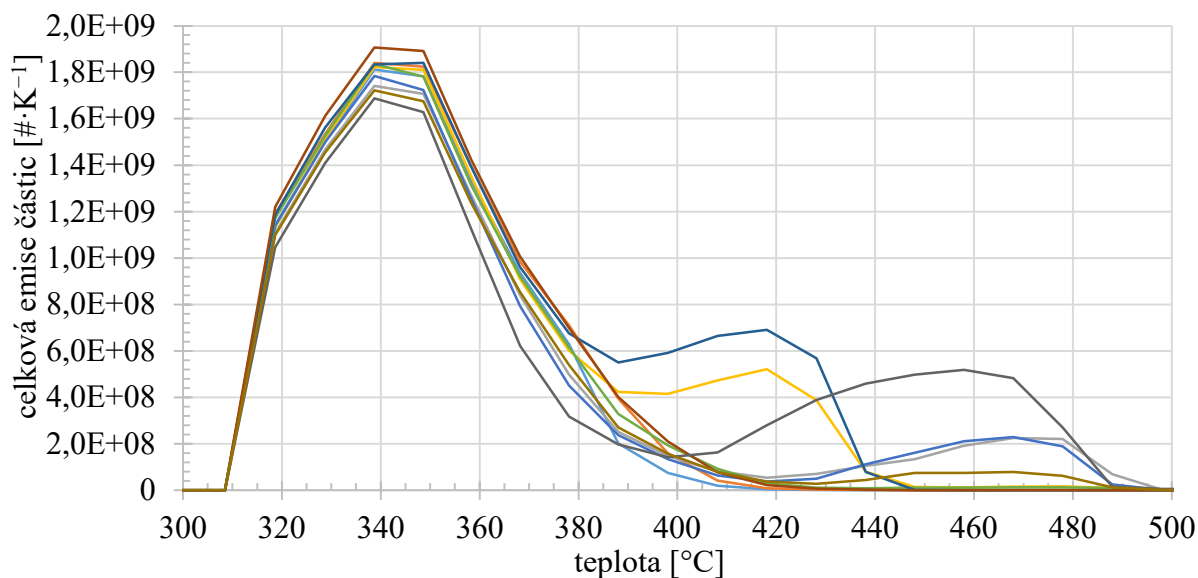
Logickým řešením tohoto problému by bylo použít vhodný způsob ředění aerosolu čistým plynem. Odzkoušeno bylo několik variant ředění stlačeným vzduchem s předřazeným HEPA filtrem, od nejjednodušší (smíchání vzduchu s aerosolem ve spojce tvaru Y), přes smíchání v plastové nádobě, až po použití upraveného komerčního kovového ředicího zařízení. Průtok ředicího vzduchu byl měřen průtokoměrem pro zjištění konkrétního ředicího poměru. Ani jedna z variant však nepřinesla uspokojivé výsledky: ředicí poměr ani zdaleka neodpovídal vypočtenému, ale hlavně se změnil i průběh emisí. Od ředění tak nakonec bylo upuštěno, nicméně se jedná o zajímavý problém hodný dalšího zkoumání.

Hmotnost všech odměřených vzorků se pohybovala v rozmezí $0,97\text{--}1,05\text{ mg}$. Ve všech následujících grafech bude koncentrace částic přepočtena na 1 mg sušiny, čímž jsou zohledněny drobné rozdíly v hmotnosti a také vlhkosti vzorku.

8.3 Opakovatelnost měření

Jakýkoli spalovací proces je charakteristický určitou variabilitou, kterou nikdy nelze zcela eliminovat. V použité laboratorní sestavě lze všechny parametry velice přesně nastavit a pozorované rozdíly mezi identickými experimenty jsou pak dány nahodilostí samotného procesu. Pro zjištění variability experimentů bylo provedeno 10 testů při identickém nastavení 0% O_2 ve spalovací atmosféře a rychlosti ohřevu $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ukázalo se, že teplotní rampa je velice přesně reprodukovatelná (při $150\text{ }^\circ\text{C}$ byl maximální rozdíl jen $3,5\text{ }^\circ\text{C}$, nad $250\text{ }^\circ\text{C}$ méně než $0,5\text{ }^\circ\text{C}$). Stejně tak maximální úbytek hmotnosti nastal vždy v úzkém rozmezí teplot, což platí pro navážky 1 mg ($336\text{--}339\text{ }^\circ\text{C}$) i 10 mg ($336\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$, viz obrázek 20.8), ačkoli u těžších vzorků je začátek a doběh reakce posunut k teplotám o pár stupňů nižším. Větší nahodilost lze pozorovat v emisích částic (viz obrázek 8.2). Ta začala ve všech případech ve stejný okamžik (tedy stejnou minutu, což odpovídá $10\text{ }^\circ\text{C}$), ale maximální emise se již liší v jednotkách procent a náhodná je zejména druhá fáze pyrolýzy. U některých vzorků zde byl pozorován druhý vrchol,

nicméně pokaždé při jiných teplotách a intenzitách, u čtyř se neprojevil vůbec. Ve všech případech se jedná o nanočástice do 30 nm v průměru.



Obrázek 8.2. Celková emise částic při pyrolýze *Icel*, 10 identických experimentů, 18–533 nm.

V tabulce 20.3 jsou uvedeny celkové počty částic za celý experiment pro všech deset vzorků. Relativní směrodatná odchylka činí 9 %, totožné hodnoty početních mediánů a modů některých vzorků jsou způsobeny nízkým rozlišením čítače částic. Uvádět v této práci objem nebo dokonce hmotnost částic se může zdát jako poněkud nepatřičné, neboť použitý čítač částic nedokáže sledovat ani tvar, ani hmotnost částic. V kapitole 8.8 však bude podrobněji vysvětleno, že sledované částice jsou velice pravděpodobně v kapalném stavu a zaujímají tak kulový tvar. Dopočítat objem na základě známé početní distribuce je pak velice snadné a v tomto případě i opodstatněné. Ačkoli přesná hustota vzniklých částic (dehtů) není známa, lze očekávat hodnotu víceméně podobnou hustotě vody a 0,20 mm³ částic by pak odpovídalo 0,20 mg, tedy výtěžnosti dehtů asi 20 % vzhledem k původní hmotnosti vzorku. Zbytek tvoří nezkondenzovatelné plyny a tuhý zbytek.

Z těchto zjištění vyplývá, že každý vzorek by bylo ideální měřit mnohokrát. Z časových důvodů (dvě hodiny na jeden experiment) však bylo rozhodnuto, že jeden vzorek bude odměřen vždy třikrát a výsledkem pak bude průměr těchto dat.

8.4 Slepý vzorek

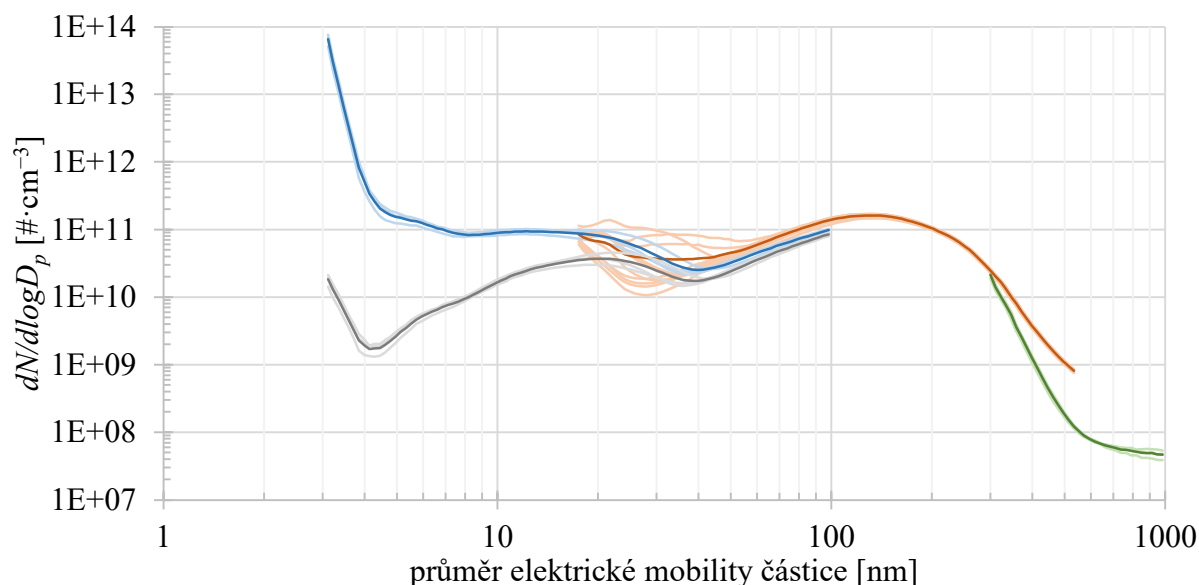
Zahříváním některým materiálů v peci se mohou tvořit částice, které nesouvisí s měřeným vzorkem. Bezpečné eliminace organických látek z předchozích testů lze dosáhnout vypálením pece na vysokou teplotu (1200 °C). Díky nízkým navázkám zanášení nepředstavovalo problém, přesto byl čas od času odměřen slepý vzorek a v případě potřeby byla pec opět vypálena. Experiment bez vzorku, ale se standardním nastavením posloužil ke stanovení emise částic ze samotného přístroje. Ta se nakonec ukázala jako zcela zanedbatelná, neboť bylo naměřeno pouze 3E+05 částic (milionkrát méně než z pyrolýzy *Icel*).

8.5 Částice o průměrech mimo měřený rozsah

Z obrázku 8.3 lze vyčíst, jak vypadají koncentrace částic mimo zvolený interval (18–533 nm, oranžová křivka). Ten je dán nastavením přístroje a zdaleka nepostihuje kompletní škálu

velikostí. Změnou nastavení však lze měřit i částice větší (300–982 nm, zelená) a výměnou DMA (na model 3085) dokonce i menší (3–98 nm, modrá). Jsou zde vynesena jednotlivá měření (3× světle modrá a zelená a 10× světle oranžová) i průměry těchto měření (tmavě). V místech překryvu si koncentrace ne zcela odpovídají, zejména u částic větších průměrů, kdy by již bylo vhodnější použít jinou měřicí metodu. Každopádně je zřetelné, že částice větší nejsou z početního hlediska příliš významné a s rostoucím průměrem jich rychle ubývá. Oproti tomu částic průměrů 10 nm je obrovské množství, což je ale dáno především korekcí na ztrátu difuzí (data bez korekce šedě). Také lze vidět variabilitu u průměrů 20–50 nm (což jsou právě částice způsobující druhý vrchol na obrázku 8.2), jinak jsou emise částic jednotlivých měření v celém rozsahu velmi podobné.

Obrázek 8.3, jakož i následující grafy distribucí jsou vztaženy na právě jeden centimetr krychlový. Hodnoty tedy vyjadřují situaci, kdy by veškeré emitované částice byly umístěny do objemu 1 cm³. Z konvence je navíc koncentrace vynásobena rozlišením přístroje, tedy 64×.



Obrázek 8.3. Rozšířená celková průměrná distribuce částic za celý experiment.

Stejným barevným stylem byl vytvořen obrázek 20.9. U nejmenších částic je opět pozorovatelné pravděpodobné zahlcení přístroje, největší částice se zase tvoří jen v úzkém rozmezí teplot, v oblasti nejintenzivnějšího rozkladu.

Je zřejmé, že při zvoleném rozsahu (18–533 nm) nebudou zaznamenány veškeré částice. V porovnání s ním se v intervalu 3–18 nm nachází jen zanedbatelných 0,04 % objemu částic, jejich počet je však 18× vyšší. V rozmezí 533–982 nm je zase zanedbatelný počet částic (jen 0,01 %), hmotnostně pak 1,76 %. Zvolený (zejména dolní) interval má tedy zcela zásadní vliv na měřené početní koncentrace. Objemově pak prochází přístrojem nezaznamenaný jen jednotky procent.

8.6 Oxidace uhlíku

Pro následující experiment bylo připraveno palivo zbavené prchavé hořlaviny. Toho bylo docíleno odplyněním komerčního, jemně namletého dřevěného uhlí v uzavřeném kelímku při 900 °C. Vzorek o hmotnosti 20 mg byl následně ohřát v TGA na 600 °C v inertní atmosféře, přičemž ztratil pouze 2 % hmotnosti (vlhkosti). Poté bylo při takto vysoké teplotě instantně změněno složení plynů na atmosféru podobnou vzduchu (21 % O₂), čímž došlo k prudké oxidaci. Navzdory tomu nebyly při zahoření zaznamenány žádné částice, a tak

předpokládaným, ale přesto významným poznatkem zůstává, že oxidací neprchavé části hořlaviny žádné částice nevznikají. Rovněž se netvořily částice z prchavé části popeloviny (které se však pravděpodobně uvolnily již při výrobě) a roli nehraje ani žádný úlet popela, který zůstává v kelímku. Veškeré částice při experimentech v TGA tak mají svůj původ v prchavé hořlavině.

8.7 Změna distribuce a ztráty částic v přívodní trubici

Jakékoli měření koncentrace částic je zatíženo určitou chybou, neboť částice aerosolu mají okamžitě tendenci se shlukovat do větších celků, čímž se jednak posouvá jejich distribuce a jednak snižuje celková koncentrace. Početní distribuce prezentované v této práci jsou tak pouze momentálním záznamem dynamického děje. Porovnávat konkrétní hodnoty početních koncentrací tak může postrádat význam, neboť jen o pár sekund „starší“ aerosol bude vykazovat hodnoty odlišné. Koncentrace objemová by nicméně měla zůstat zachována.

Pokud budeme uvažovat dvě částice dehtů (tedy kapalného skupenství), dojde při vzájemné srážce ke spojení v jednu velkou částici přibližně kulového tvaru o objemu rovném součtu objemů oněch dvou částic. Změnu koncentrace částic $N(t)$ lze spočítat jako:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 \cdot K \cdot t}, \quad (28)$$

kde N_0 [$\# \cdot \text{m}^{-3}$] je počáteční koncentrace částic,
 K [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] je koeficient koagulace,
 t [s] je čas.

V případě polydisperzního monomodálního lognormálního aerosolu je třeba vypočítat průměrnou hodnotu koeficientu koagulace \bar{K} :

$$\bar{K} = \frac{2 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta} \cdot \left\{ 1 + e^{(\ln^2 \sigma_g)} + \left(\frac{2,49 \cdot \lambda}{CMD} \right) \cdot \left[e^{(0,5 \cdot \ln^2 \sigma_g)} + e^{(2,5 \cdot \ln^2 \sigma_g)} \right] \right\}, \quad (29)$$

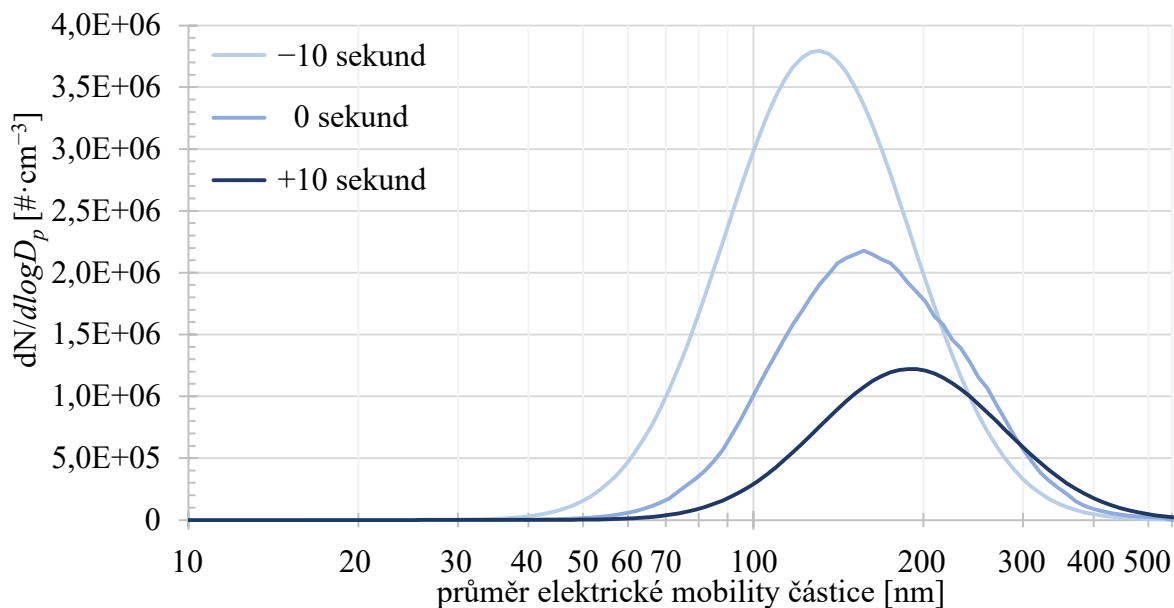
kde σ_g [-] je geometrická směrodatná odchylka,
 CMD [m] je střední početní průměr.

Nová hodnota středního početního průměru je pak [1]:

$$CMD = CMD_0 \sqrt[3]{\left(\frac{N_0}{N(t)} \right)}. \quad (30)$$

kde CMD_0 [m] je počáteční střední početní průměr.

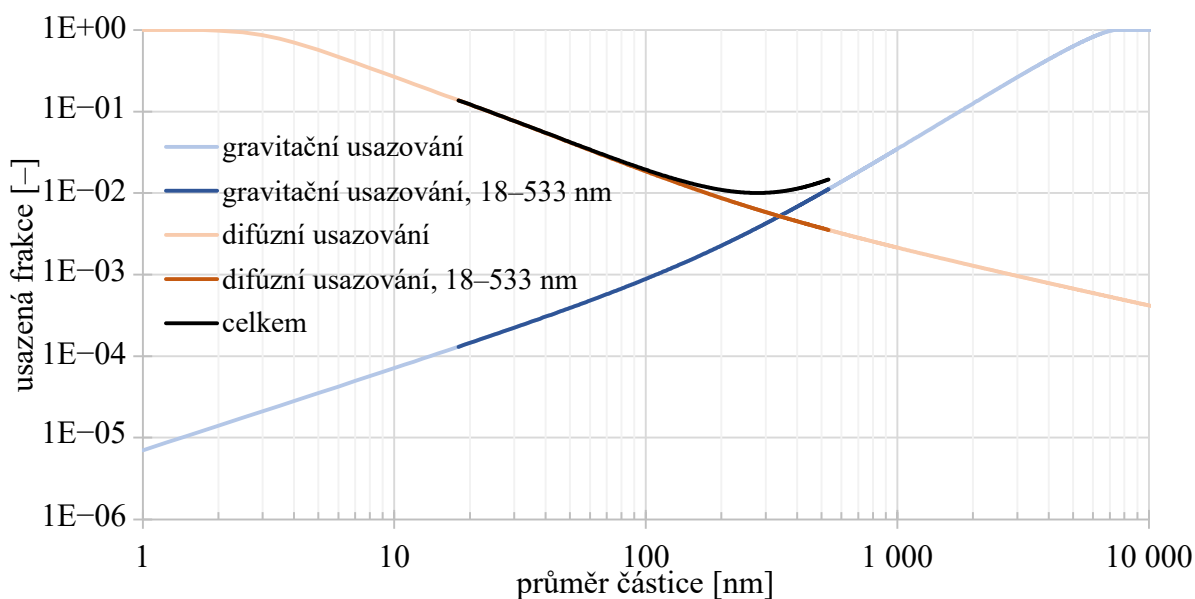
Rychlost růstu částic tedy závisí na koncentraci, malé částice budou navíc zvětšovat svůj průměr relativně rychleji než ty větší. V nově vzniklém aerosolu o vysoké koncentraci malých částic lze pozorovat velice rychlý růst průměrů s rapidním úbytkem početní koncentrace. Naopak silně zředěný aerosol je poměrně stabilnější. Na obrázku 8.4 je zobrazena změřená distribuce vzorku *Icel* v minutě nejvyšší emise. Jedná se o nejvyšší koncentrace naměřené v rámci této práce, tedy i vliv času na distribuci bude nejvyšší. Na základě rovnic (28–30) bylo poté dopočítáno, jak mohla vypadat distribuce 10 sekund před zaznamenáním přístrojem a jak by mohla vypadat, pokud by k měření došlo o 10 sekund později. Výpočet vychází z předpokladu neměnného σ_g .



Obrázek 8.4. Odhad změny distribuce v čase -10 a +10 sekund.

Úbytek částic (početní i hmotnostní) lze očekávat záchytem v odběrné trati, jež je tvořena 130cm zahnutou nerezovou trubičkou. Prvních 15 cm je vedeno horizontálně, poté následuje ohyb o 70° okolo svislé osy o poloměru 5 cm. Zároveň je trubice ohnuta směrem dolů a zbylých 115 cm je skloněno pod úhlem 20° oproti horizontální rovině. Proudění v trubici je čistě laminární ($Re = 104$).

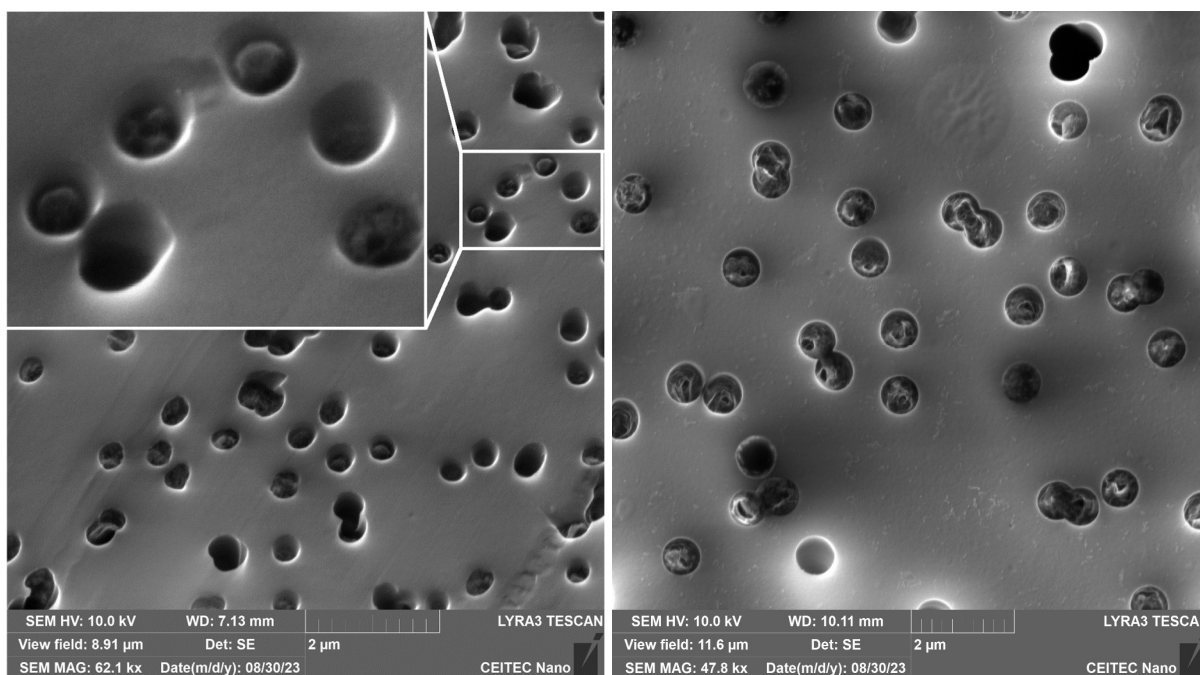
Všechny předpokládané ztráty (gravitační a difúzní usazování, záchyt v ohybu) jsou silně závislé na průměru částice (viz obrázek 8.5). Je vidět, že v měřeném rozsahu jsou významnější ztráty difúzí, které pro nejmenší částice (18 nm) dosahují 14 %. Největší částice (533 nm) jsou naopak ovlivňovány především gravitací a lze očekávat ztráty kolem 1 %. Obě ztráty lze jednoduše sčítat, ale protože mají zcela opačný trend, pohybují se ztráty v celém měřeném rozsahu mezi 1,5 a 14 %. Míra gravitačního usazování závisí na kosinu sklonu trubice, díky čemuž budou v šikmé části ztráty zanedbatelně (o 6 relativních procent) nižší oproti té horizontální. Ztráty v ohybu jsou díky nízkým rychlostem proudění nulové [1].



Obrázek 8.5. Teoretické ztráty gravitačním a difúzním usazováním v odběrné trubicí.

8.8 Odběr částic pro studium morfologie

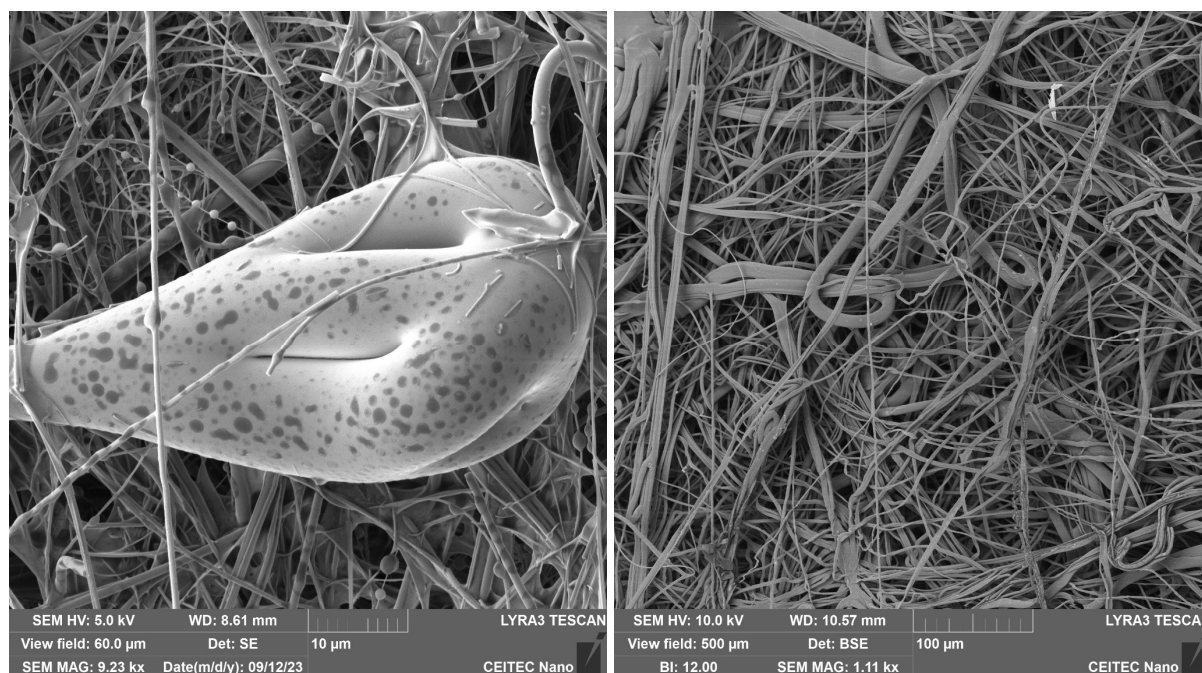
Asi nejpodstatnějším rozhodnutím bylo zvolení filtračního média pro odběr částic. Všechna studovaná filtrační média byla uložena na celulózové podložce v uzavřené průhledné polystyrenové kazetě o průměru 25 mm (viz obrázek 20.5 vpravo). První volba padla na tenké polykarbonátové membrány s kruhovými póry. Pro svou vysokou tlakovou ztrátu byly zavrhnuty fólie s póry o velikosti 15 nm. Hned po prvotních testech však bylo zjištěno nestandardní chování částic, kdy docházelo k usazování pouze v pórech a nikoli na okolní hladké části membrány. Difuzí anebo elektrostatickou depozicí může účinně docházet k záchytu i částic výrazně menších, než je velikost pórů [1], což potvrzuje i naše zkušenost při odběru ze spalín kotlů (např. na obrázku 2.1). Toto chování snad souvisí s výhradně kapalným charakterem odebíraných částic. Důsledkem nicméně byla nemožnost pozorování jakýchkoli detailů částic a také velice rychlé ucpání membrány. Při pyrolýze ostatních vzorků sice k zacpání membrány nedošlo, ale charakter částic byl obdobný, a to i u dřeva, kde si lze představit malé množství anorganických tuhých částic. Na obrázku 8.6 vlevo je vidět membrána s 400 nm velkými póry, pokovená 4 nm Au, zanesená pyrolýzou *Icel* pod sklonem 30°, vpravo pak membrána s dvakrát většími póry zobrazená kolmo, ale stejně tak se ucpávaly i 100nm póry. Membrána vlevo je mezi póry zcela čistá, zatímco na té vpravo jsou sice patrné drobné částice, bohužel se však jedná o znečištění z výroby, neboť se nachází i na zcela nových membránách. Možnými částicemi z pyrolýzy jsou drobné kapky vlevo, případně velká rozplizlá kapka v horní části. Takové částice však byly spíše výjimkou a polykarbonátové filtry byly zavrženy jako nevhodné.



Obrázek 8.6. Polykarbonátová membrána zanesená pyrolýzou *Icel* s velikostí pórů 400 nm pod sklonem 30° (vlevo) a 800 nm bez sklonu (vpravo), pokoveny 4 nm Au.

Dále byly zkoumány filtry ze skleněných vláken, běžně používané k odběru a záchytu částic ze spalinovodu kotle. Výhodou je prakticky stoprocentní účinnost záchytu částic a také vysoká kapacita, takže nedochází k zanášení. Skleněná vlákna jsou však zjevně vznikajícími částicemi velice dobře smáčivá a výsledkem jsou opět kapky rozteklé do mnohem větších průměrů než původní částice. Na obrázku 8.7 je abnormálně velké vlákno, na kterém jsou ale

dobře vidět zachycené kapky. Velké kuličky nad tímto vláknem jsou pravděpodobně opět způsobeny principem výroby vláken a jedná se tedy o sklo.



Obrázek 8.7. Filtr ze skleněných vláken (vlevo, pokoven 18 nm Au) a filtrační vrstva respirátoru FFP2 (vpravo, 10 nm Au), oba zaneseny pyrolýzou *Icel*.

K zobrazení částic velice dobře slouží vláknitá filtrační vrstva respirátoru FFP2, tvořené netkanou polypropylenovou a polyesterovou textilií a vrstvou z polyvinilidenfluoridu [54]. Ve zvoleném respirátoru je takových vrstev sedm, ale lze je rozdělit do tří kategorií:

- řídká netkaná textilie, průměr vláken 22–30 μm (obrázek 8.8, vlevo),
- hustá netkaná textilie, průměr vláken 17–22 μm (obrázek 8.8, vpravo),
- filtrační vrstva, průměr vláken 1–4 (20) μm (obrázek 8.7, vpravo).

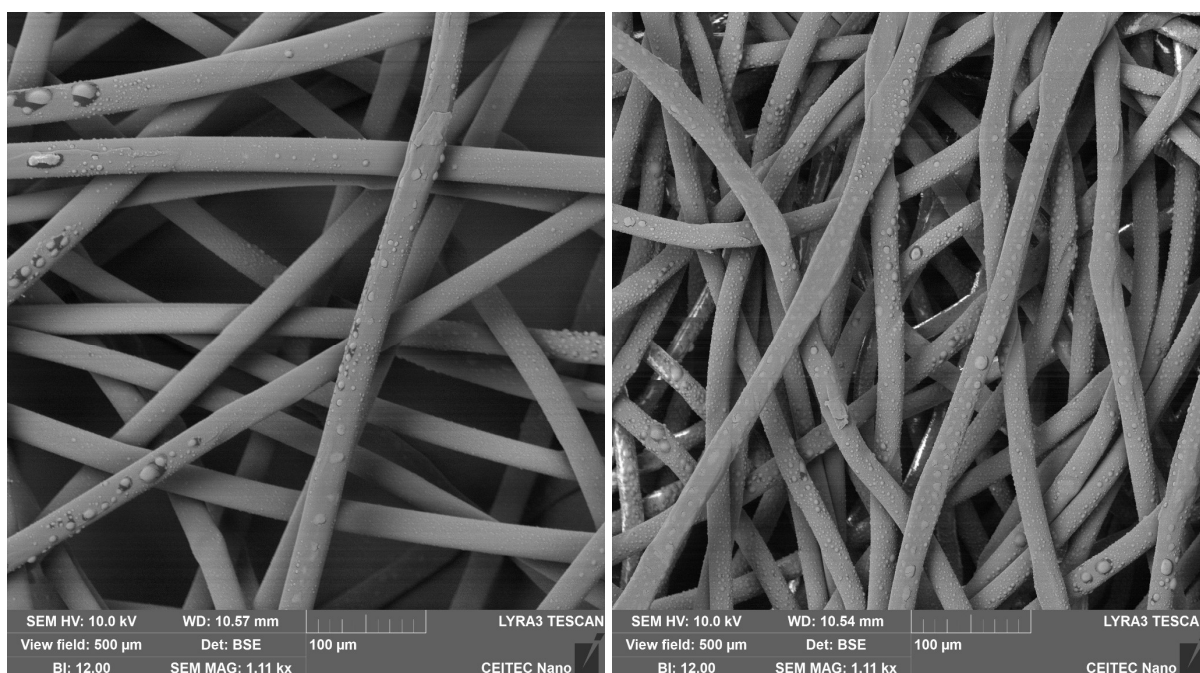
Vlákna respirátoru jsou natolik dobrými izolanty, že bez pokovení nebylo možné zhotovit snímek ani při velmi nízkém urychlovacím napětí a proudu. Problémem všech vláknitých filtračních médií bylo navíc obtížné vytvoření jednotlivé vodivé vrstvy, takže bylo třeba silnější vrstvy zlata oproti polykarbonátu. To s sebou zase přináší potíže v podobě praskání vrstvy, zejména na povrchu větších kapek. Jako kompromis byla proto pro další měření zvolena tloušťka vrstvy zlata 10 nm. I přesto bylo při snímkování metodou SE pozorováno množství artefaktů, způsobených špatnou elektrickou vodivostí ale také výrazně členitým povrchem. Lépe se osvědčila metoda BSE, která je na tyto efekty mnohem méně náchylná. Přece však je lze rozpoznat (např. na obrázku 8.8 vpravo) v podobě světlých skvrn a horizontálních pruhů a místy i distorze obrazu. Těmito problémům lze předcházet snížením urychlovacího napětí anebo proudu, ovšem za cenu špatného SNR. Výsledné snímky jsou tedy určitým kompromisem.

Filtrační vrstva sice účinně zachycuje jemné částice, nicméně díky obrovskému měrnému povrchu není koncentrace částic nikde dostatečná k názornému zobrazení. Částice dehtů navíc na drobných vláknech tvoří kulovité kapky poměrně větší velikosti a výsledkem je pak podobný řetízek, jako na obrázku 8.7 vlevo. Dokonce bylo pozorováno ovlivnění vzorku elektronovým paprskem, kdy docházelo k nafukování těchto kapek do extrémních průměrů až desítek μm a následnému prasknutí. Samotné vakuum k vypaření těkavých složek v krátké době nestačí (0,01 Pa při pokovování i v mikroskopu) a při nižších dávkách jsou dehty uzavřeny pod vrstvou zlata. K praskání docházelo teprve při delším setrvání paprsku na jedné kapce. Drobná vlákna

se paprskem také mnohem více deformovala (kroutila), což se projevovalo rozmazáním části snímku.

Průměr vláken, a především jejich hustota způsobuje výrazně lepší záchyt částic na povrchu husté textilie oproti řídké. Díky většímu průměru nejsou tato vlákna ovlivňována paprskem elektronů a jejich povrch je relativně málo zakřiven, takže poskytuje ideální snímkovací plochu. Kvůli svému tvaru (malému měrnému povrchu) se kapky také nemohou tak snadno nafukovat. Odběr všech vzorků bude tedy na hustou netkanou textilii respirátoru FFP2. Pro dostatečný počet částic méně aktivních materiálů bylo ohříváno vždy 10 mg vzorku.

Na obrázku 20.6 vpravo je vidět snímek filtrů připravených k analýze. Nahoře (filtrační vrstva) a dole (hustá textilie) se nachází zanesené 25mm filtry. Patrná je výrazně účinnější filtrační schopnost prvního jmenovaného filtru, což pro snímkování ale není podstatné. Uprostřed vlevo je vystřižený kus textilie nalepený na uhlíkové lepicí pásce, vpravo pak vzorek již pokovený 10 nm Au.



Obrázek 8.8. Řídká (vlevo) a hustá (vpravo) netkaná textilie respirátoru FFP2, obě pokoveny 10 nm Au a zaneseny pyrolýzou *Icel*.

9 Specifické křivky emisí částic při termolýze vybraných látek

Hlavním cílem práce je nalézt specifické křivky emisí částic, tj. závislost početní a objemové distribuce vznikajících částic na teplotě. Sledovanými proměnnými jsou typ vzorku, rychlost ohřevu a obsah kyslíku ve spalovací atmosféře. Pro všech 23 vzorků byla provedena pyrolýza při rychlosti ohřevu $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Vliv kyslíku (0, 7, 14 a 21 % O_2) a rychlosti ohřevu (5, 10 a $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) byl zkoumán již jen u deseti vybraných vzorků. Nadatmosférické obsahy kyslíku a velmi pomalý ohřev pak byl studován pouze u vzorku *Icel*. Náorné schéma měření je na obrázku 9.1.

Výstupem měření je obrovské množství dat, jež není možné v práci prezentovat v úplné podobě. Čísla v závorkách v seznamu níže označují počet grafů, které lze nalézt v uvedených externích přílohách v přehledné podobě. Některá data se sice překrývají (pyrolýza 23 vzorků při rychlosti ohřevu $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ lze použít jak pro srovnání rychlosti ohřevu, tak i obsahu kyslíku), přesto je zcela zřejmé, že všech 223 jedinečných grafů nelze uvést v textu této práce, kde budou prezentovány pouze grafy pro vybrané vzorky. Přesto je třeba čtenáře vybídnout k zhlédnutí všech (i zde nepublikovaných) grafů v externích přílohách, neboť jen tak lze pochopit některé obecné trendy vlivu kyslíku či rychlosti ohřevu, které jinak nelze jednoduše kvantifikovat. Seznam níže nevyžaduje podrobnějšího studia, slouží pouze jako podklad k externím přílohám. Význam jednotlivých bodů je pak snadněji pochopitelný při otevření příslušných souborů.

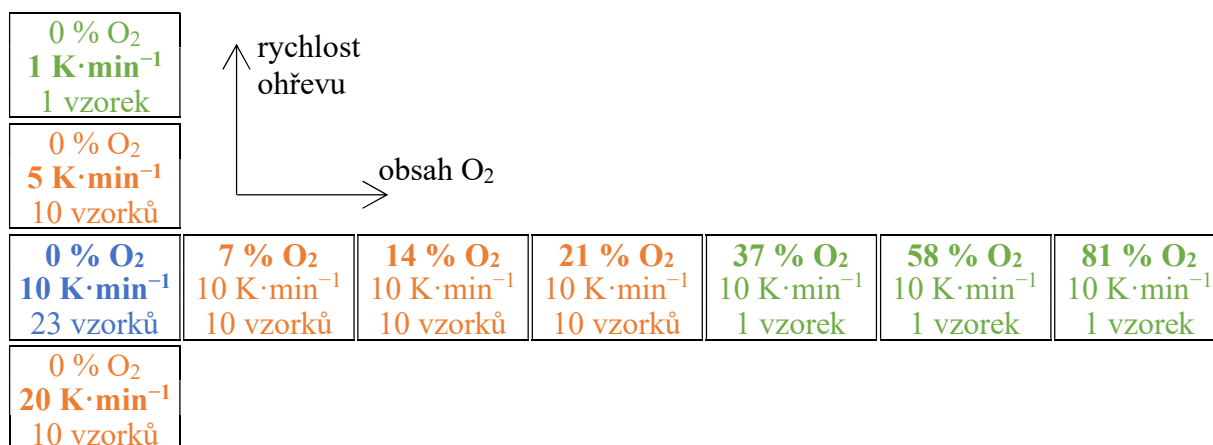
Bylo vybráno několik závislostí, a to pro vliv kyslíku (kapitola 9.2):

- z přístroje TGA (viz externí přílohu TGA, O2.xlsx):
 - závislost hmotnosti všech vzorků na teplotě pro 4 hladiny O_2 (TG, 4),
 - závislost rychlosti úbytku hmotnosti všech vzorků na teplotě pro 4 hladiny O_2 (DTG, 4),
 - vliv obsahu kyslíku na úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv obsahu kyslíku na rychlost úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
- z přístroje TSI (viz externí přílohu TSI, O2.xlsx):
 - závislost celkové početní koncentrace všech vzorků na teplotě pro 4 hladiny O_2 (4),
 - závislost celkové objemové koncentrace všech vzorků na teplotě pro 4 hladiny O_2 (4),
 - závislost modu všech vzorků na teplotě pro 4 hladiny O_2 (4),
 - celková početní distribuce všech vzorků pro 4 hladiny O_2 (4),
 - vliv obsahu kyslíku na závislost celkové početní koncentrace na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv obsahu kyslíku na závislost celkové objemové koncentrace na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv obsahu kyslíku na závislost modu na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv obsahu kyslíku na celkovou početní distribuci pro jednotlivé vzorky (10),
- z obou přístrojů (viz složku TGA+TSI v externí příloze):
 - kompletní graf pro jednotlivé vzorky (23+10+10+10),

a pro vliv rychlosti ohřevu (kapitola 9.3):

- z přístroje TGA (viz externí přílohu TGA, rychlost.xlsx):

- závislost hmotnosti všech vzorků na teplotě pro 3 rychlosti ohřevu (TG, 3),
- závislost rychlosti úbytku hmotnosti všech vzorků na teplotě pro 3 rychlosti ohřevu (DTG, 3),
- vliv rychlosti ohřevu na úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
- vliv rychlosti ohřevu na rychlost úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
- z přístroje TSI (viz externí přílohu TSI, rychlost.xlsx):
 - závislost celkové početní koncentrace všech vzorků na teplotě pro 3 rychlosti ohřevu (3),
 - závislost celkové objemové koncentrace všech vzorků na teplotě pro 3 rychlosti ohřevu (3),
 - závislost modu všech vzorků na teplotě pro 3 rychlosti ohřevu (3),
 - celková početní distribuce všech vzorků pro 3 rychlosti ohřevu (3),
 - vliv rychlosti ohřevu na závislost celkové početní koncentrace na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv rychlosti ohřevu na závislost celkové objemové koncentrace na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv rychlosti ohřevu na závislost modu na teplotě pro jednotlivé vzorky (10),
 - vliv rychlosti ohřevu na celkovou početní distribuci pro jednotlivé vzorky (10),
- z obou přístrojů (viz složku TGA+TSI v externí příloze):
 - kompletní graf pro jednotlivé vzorky (23+10+10).



Obrázek 9.1. Schéma měření hlavní sady vzorků.

9.1 Průběh emisí částic při pyrolýze

Pyrolýza, tedy tepelný rozklad bez přístupu kyslíku, je jedním z limitních stavů, jenž je žádoucí v některých procesech úpravy paliva, nicméně nastat může i v běžném kotli. Díky eliminaci jedné proměnné (kyslíku) se mnoho výzkumů zabývá právě a pouze pyrolýzou [44], takže jí byla největší pozornost věnována i v této práci. Sledované rozmezí částic bylo 18–533 nm a rychlost ohřevu 10 K·min⁻¹. Vzorky jsou označovány zkratkami psanými kurzívou dle tabulky 7.1. Emise částic byly měřeny vždy třikrát (pouze vzorek *Icel* desetkrát) a hodnoty v grafech i tabulce jsou průměrem tří experimentů s identickým nastavením. Křivky úbytku hmotnosti stačilo změřit jednou (viz kapitolu 8.3).

Na obrázcích 9.2–9.6 jsou postupně zobrazeny závislosti hmotností vzorků, derivace hmotností (rychlost úbytku), početní a objemová emise částic a modus v dané minutě; to vše v závislosti na teplotě, Obrázek 9.7 pak znázorňuje celkovou distribuci za celý experiment. Pro velký počet vzájemně se překrývajících křivek byl každý graf rozdělen na dva a bylo-li to možné, bylo pro názornost zachováno i měřítko os. Data v obrázku 9.2 byla upravena tak, aby 120 °C odpovídalo 100 % hmotnosti pro vyloučení efektu vlhkosti. Značné rozdíly v objemové koncentraci na obrázku 9.5 si vynutily rozdělení na vzorky s vysokou (nahore) a nízkou emisí (dole). U všech ostatních grafů je zachováno jednotné označení křivek dle kategorií v tabulce 7.1. Graf na obrázku 9.3 byl oříznut do 400 °C, neboť nad touto teplotou se již žádný peak nenachází (vyjma nepříliš významného vrcholu *23bku*) a hodnoty se postupně blíží nule.

V tabulce 9.1 jsou uvedeny celkové hodnoty emisí jemných částic. Jako teplota první detekce částic ($\#_1$) byla uzančně zvolena koncentrace celková emise $3E5 \# \cdot K^{-1}$ a jako počátek rozkladu teplota poklesu derivace hmotnosti pod hodnotu $-0,02 \% \cdot K^{-1}$ ($DTG_{0,02}$). Dále je zde teplota nejrychlejšího rozkladu DTG_{max} a příslušná intenzita. Diskrétností měření čítače částic (jedna distribuce trvá 60 sekund) jsou i uvedené teploty v levé části v přibližně desetistupňových odstupech. Jelikož jsou početní i objemové emise vztaženy na hmotnost vzorku, lze je označovat také jako tzv. emisní faktor.

Ze všech vzorků vykazuje celulóza nejvyšší tepelnou odolnost (viz obrázek 9.2 a 9.3). První známky rozkladu jsou detekovatelné až při teplotě 275 °C, první částice se objevují o 40 °C později. Poté následuje jednostupňový, ale velice prudký rozklad, čemuž odpovídá i maximální emise částic. Nad 360 °C již probíhá pouze pomalá pyrolýza tuhého zbytku. Hemicelulózy lze rozdělit na dvě skupiny: tepelně labilnější xylany (*3xyl* a *4xyl*) s pomalým dvoustupňovým rozkladem a relativně odolnější ostatní hemicelulózy (*5aragal–8man*) s jediným výrazným peakem. Ligniny začínají degradovat při velice nízkých teplotách (*9lig* již při 122 °C), nejrychlejší rozklad je při teplotách srovnatelných s celulózou, nicméně rozklad je velice pozvolný a dá se očekávat jeho pokračování i při teplotách nad 600 °C. Zároveň mají ligniny jednoznačně nejvyšší podíl tuhého zbytku. *10lig* a *11lig* se liší od *9lig* pravděpodobně metodou přípravy vzorku. První dva zmíněné lépe reprezentují skutečný lignin [27], přičemž *11lig* je pouze návazným procesem upravený *10lig* [55], zatímco *9lig* je odpadním produktem při výrobě celulózy a papíru bez důrazu na čistotu výsledného ligninu [27]. Všechny pět zástupců monosacharidů (*12xlz–16ara*) se rozkládá při podobných teplotách a to dvoustupňově. První, méně výrazný peak nastává mezi 210 a 230 °C, druhý asi o 80 °C později. Podobně se chová také *17clb*, jen je tento disacharid odolnější s mnohem výraznějším druhým peakem. Zjevně se tak nachází mezi glukózou (celobiózu tvoří glykosidickou vazbou spojené dvě molekuly glukózy) a celulózou (ta je zase tvořena řetězcem celobióz). Uronové kyseliny *18gluur* a *19galur* se od ostatních vzorků vyznačují vysokou labilitou, u druhé jmenované (stejně jako u *23bku*) nebylo ani možné stanovit teplotu $DTG_{0,02}$, neboť sušící fáze přešla plynule do fáze rozkladu.

Vzorky dřevin (*20dub–23bku*), jakožto směsi celulózy, hemicelulózy a ligninu, vykazují charakteristiky všech tří složek. Jejich pozvolný rozklad začíná při relativně nízkých teplotách, podobně jako hemicelulózy a ligniny. V oblasti peaku stabilnějších hemicelulóz se sice žádný peak nenachází, je zde ale plochý hřbet či zvlnění. Teplota maximálního rozkladu dřevin je ještě o něco výše, než u všech ostatních vzorků a je tedy jasné, že jednotlivé složky jsou v dřevě vzájemně provázány, což vede k vyšší teplotní odolnosti.

Počet částic na jeden miligram sušiny (viz obrázek 9.4) se pohybuje v rozmezí jednoho řádu ($3 \cdot 10^{10}$ – $3 \cdot 10^{11}$), výjimku však tvoří *4xyl*, *11lig* a *19galur*, jejichž produkce částic je srovnatelná se slepým vzorkem ($3 \cdot 10^5$) a *10lig* a *18gluur*, jež sice významnější množství částic produkovaly, nicméně se jednalo o nejmenší částice na spodní hranici měřicího rozsahu. Tomu odpovídá i příslušný objem částic, který je zcela zanedbatelný (cca 10^{-6} mm³). Těchto pět vzorků se tedy při pyrolýze rozkládá pouze na plyn a tuhý zbytek a částice prakticky netvoří.

Obě celulózy vykazují shodný počet částic, liší se však jejich objem a částečně i průběh emisí, což dokazuje, že i morfologie vzorků má na emise vliv (vzorek *2cel* je tvořen menšími částicemi, viz obrázek 20.6). Zároveň lze vidět, že ze tří základních složek biomasy je celulóza v objemu částic emisně nejvýznamnější (viz obrázek 9.5), což je dáno produkcí částic největších průměrů (#modus). Mezi zástupci hemicelulóz jsou rozdíly obrovské, a to i mezi oběma xylany. Co se objemu částic týče, lze *3xyl* i *4xyl* označit za nepříliš významné a rozdíl mezi nimi je snad dán čistotou vzorku, kdy *3xyl* může být znečištěn zbytky celulózy. Ostatní hemicelulózy (*5aragal–8man*) však rozhodně zanedbatelné nejsou a použití xylanu jakožto modelové hemicelulózy při studiu emisí částic (jako například v [29; 38]) se nejeví příliš vhodné. Zde se již vysvětlení zbytky ostatních složek nezdá příliš pravděpodobné, neboť například *8man* dosahuje téměř stejných hodnot jako celulóza. Výsledky ligninů jsou opět rozporuplné. *10lig* a *11lig* částice neprodukuje, zatímco *9lig* ano. Ligninů existuje vícero druhů a některý proces jeho přípravy zřejmě způsobuje natolik velké změny struktury, že se produkce částic účinně potlačí. Produkce částic *9lig* při 600 °C zdaleka neustává, a i s ohledem na pokračující úbytek hmotnosti bude emise pokračovat i při vyšších teplotách. Brzká tvorba částic z rozkladu monosacharidů je v souladu s jejich teplotní labilitou. Ačkoli se mezi vzorky nachází zástupci pentóz (*12xyl* a *16ara*) i hexóz (*13glu–15gal*), nejsou mezi nimi pozorovatelné rozdíly. Pozoruhodný je druhý, menší peak okolo teploty 370 °C, vyskytující se právě u pentóz, a to u všech tří triplikátů každého vzorku. Dva vrcholy u *15gal* jsou mnohem méně jednoznačné, nicméně alespoň jeden peak se rovněž objevil u všech opakování. S výjimkou počtu částic se *17clb* opět nachází mezi celulózou a glukózou.

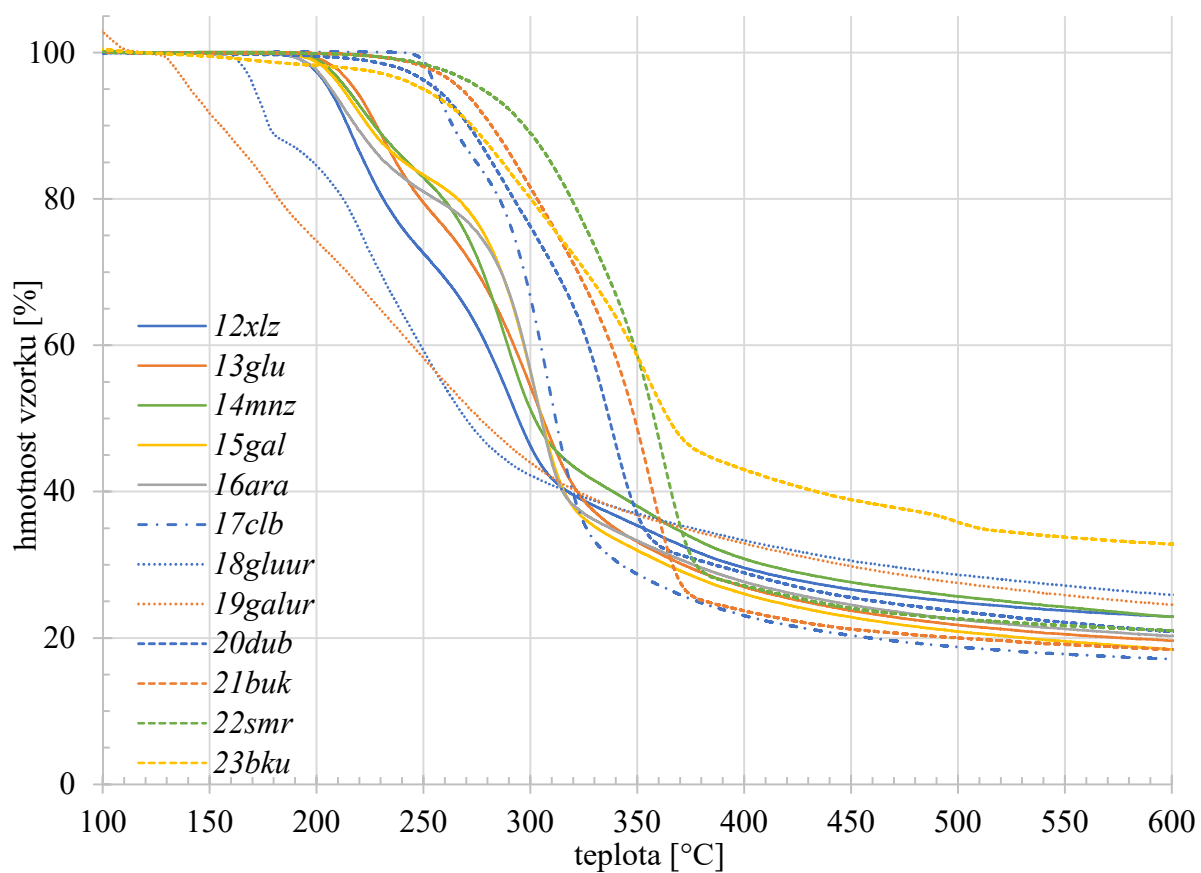
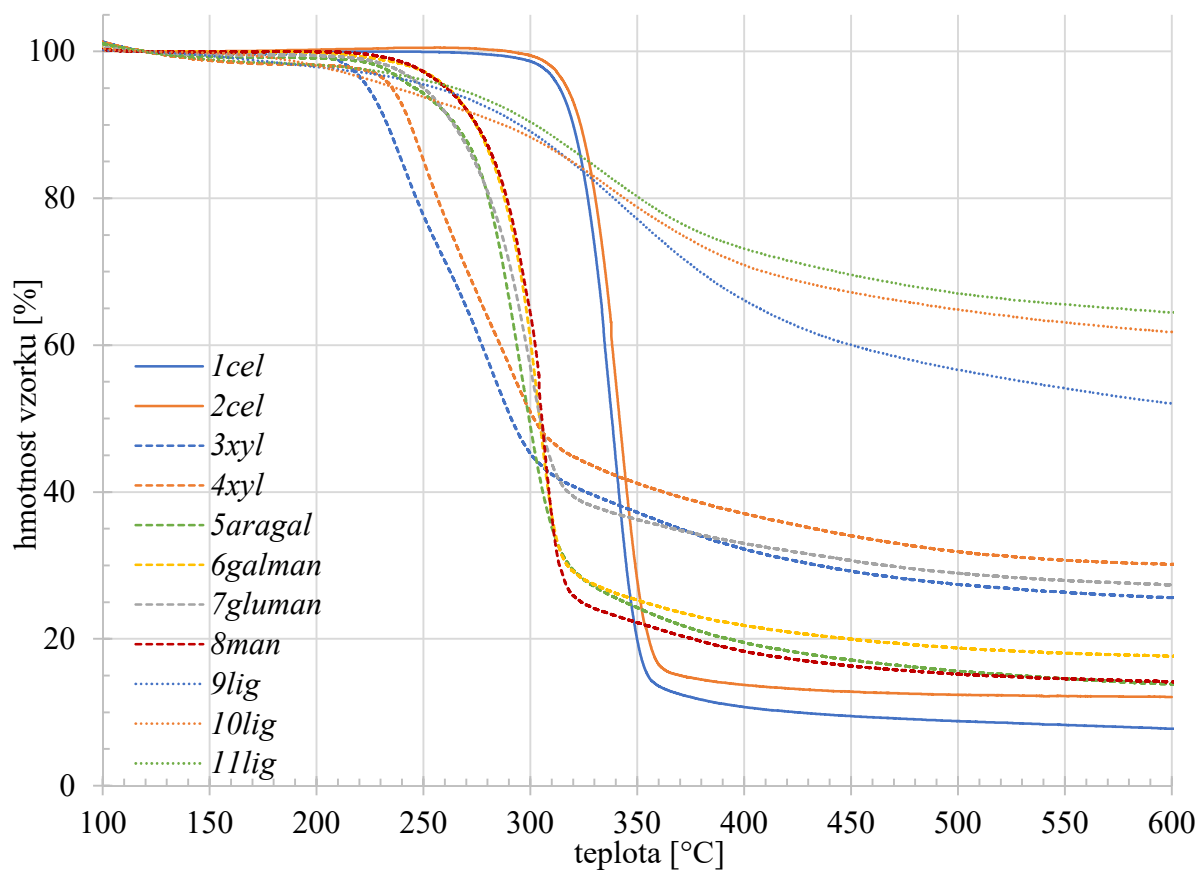
V produkci částic lze vysledovat rozdíly mezi dřevinami, a to zejména u teploty prvních detekovaných částic. Maximální emise připadá zhruba na maximum celulózy, patrný je ale také levý vedlejší vrchol příslušný hemicelulóze. Podobně jako u *9lig* emise neustává ani při nejvyšších teplotách, u *23bku* je však výrazně nižší než u ostatních dřevin.

Co se objemové koncentrace týče, je průběh podobný jako u té početní, (pouze u *19galur* a *23bku* nastalo maximum objemové emise o 10 °C později) jsou zde však mnohem větší rozdíly mezi vzorky. Významnější emise objemu jsou v užším rozmezí teplot, neboť počátek i konec rozkladu je doprovázen emisí částic malých průměrů. Prakticky veškerý objem částic se tak uvolní do 400 °C.

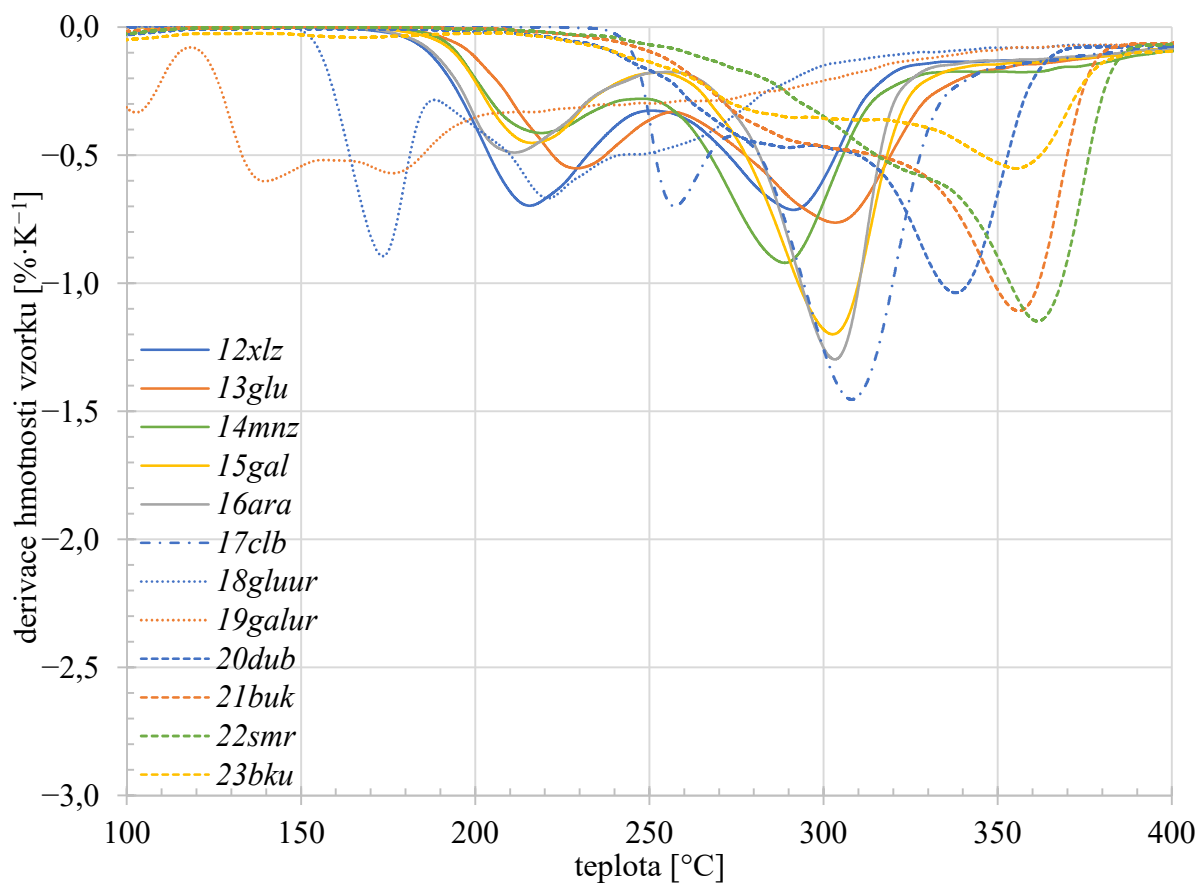
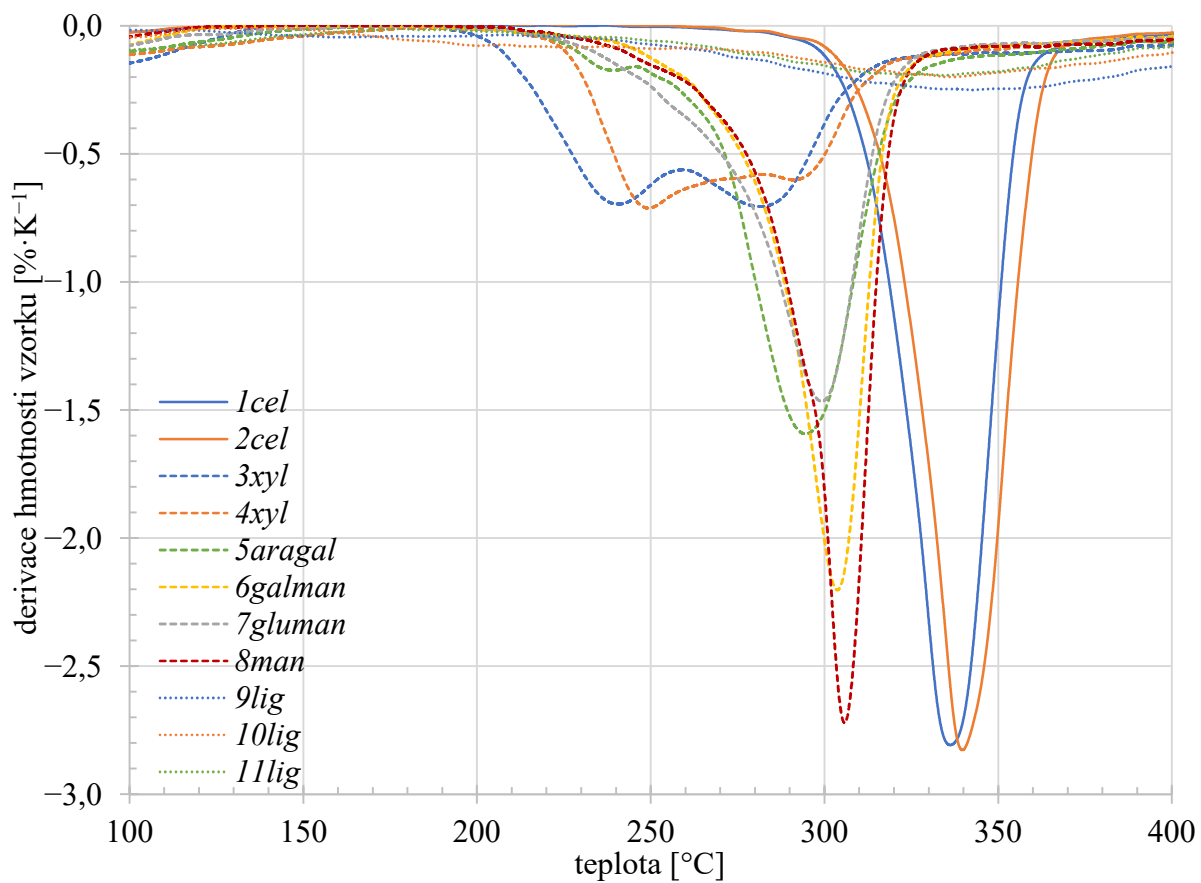
Posun maxima distribuce se zvyšující se teplotou znázorňuje obrázek 9.6. V oblasti minimální emise však modus díky malému statistickému souboru zcela postrádá smysl, proto byly tyto hodnoty ($<1E5 \# \cdot K^{-1}$) ze zobrazení odebrány. Názorně je zde patrná produkce nejmenších částic (často na spodním limitu detekce) nad teplotou 400 °C, již lze vysvětlit rozdíl mezi početní a objemovou koncentrací v této oblasti. Totéž potvrzuje i následující obrázek 9.7, zobrazující celkovou distribuci za celý experiment. Výrazná množství nejmenších částic produkoval *9lig* a také dřeviny lignin obsahující (*20dub–22smr*, s výjimkou *23bku*). Naopak relativně velké částice s průměry nad 300 nm byly detekovány jen u celulózy a *8man*.

TG křivky jsou ve shodě s Quanem et al. [29], ačkoli jím použitý xylan má mnohem výraznější druhý peak. Pro první z nich uvádí jako důvod štěpení glykosidové vazby a bočních struktur, což je zřejmě důvodem prvního, mnohem méně výrazného peaku (bez lokálního minima) ostatních hemicelulóz. Ani celulóza není zcela totožná, což potvrzuje velké rozdíly mezi zdánlivě identickými vzorky anebo mezi měřicími přístroji.

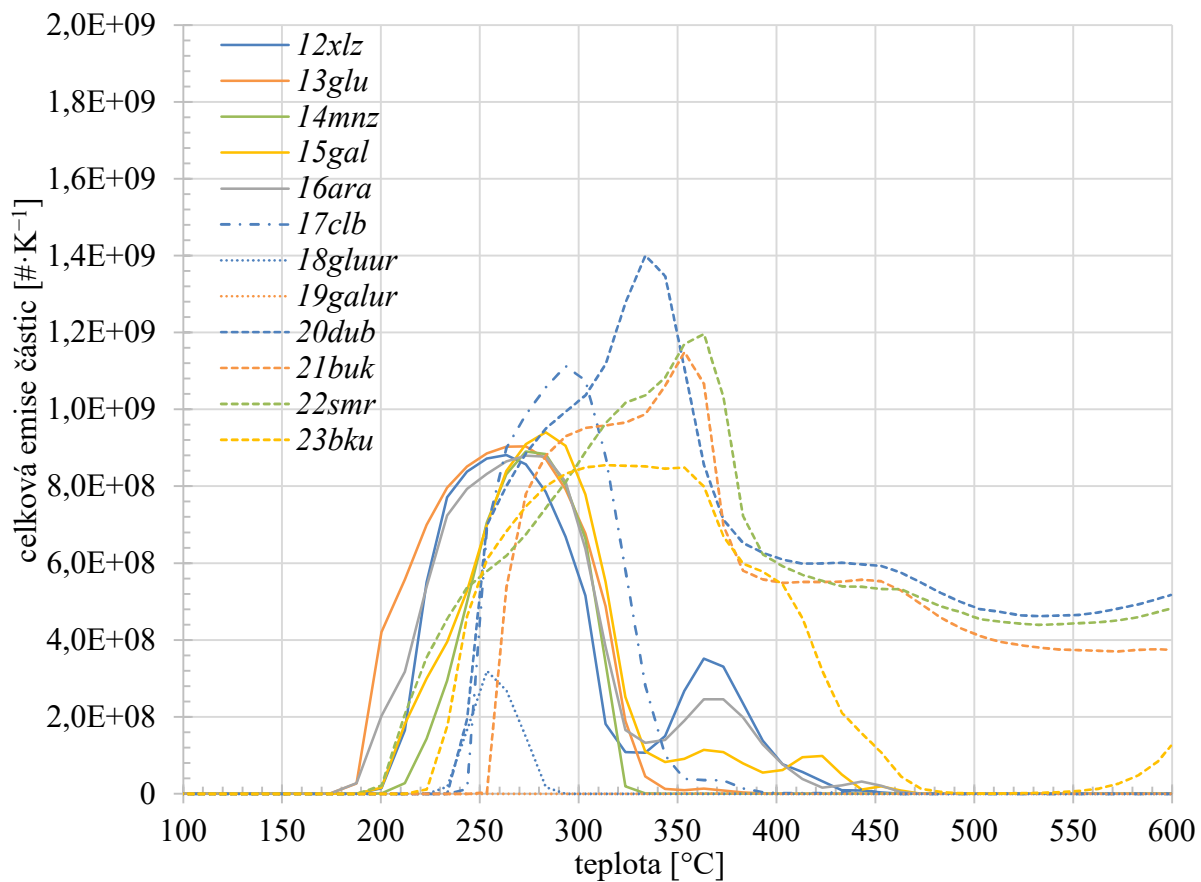
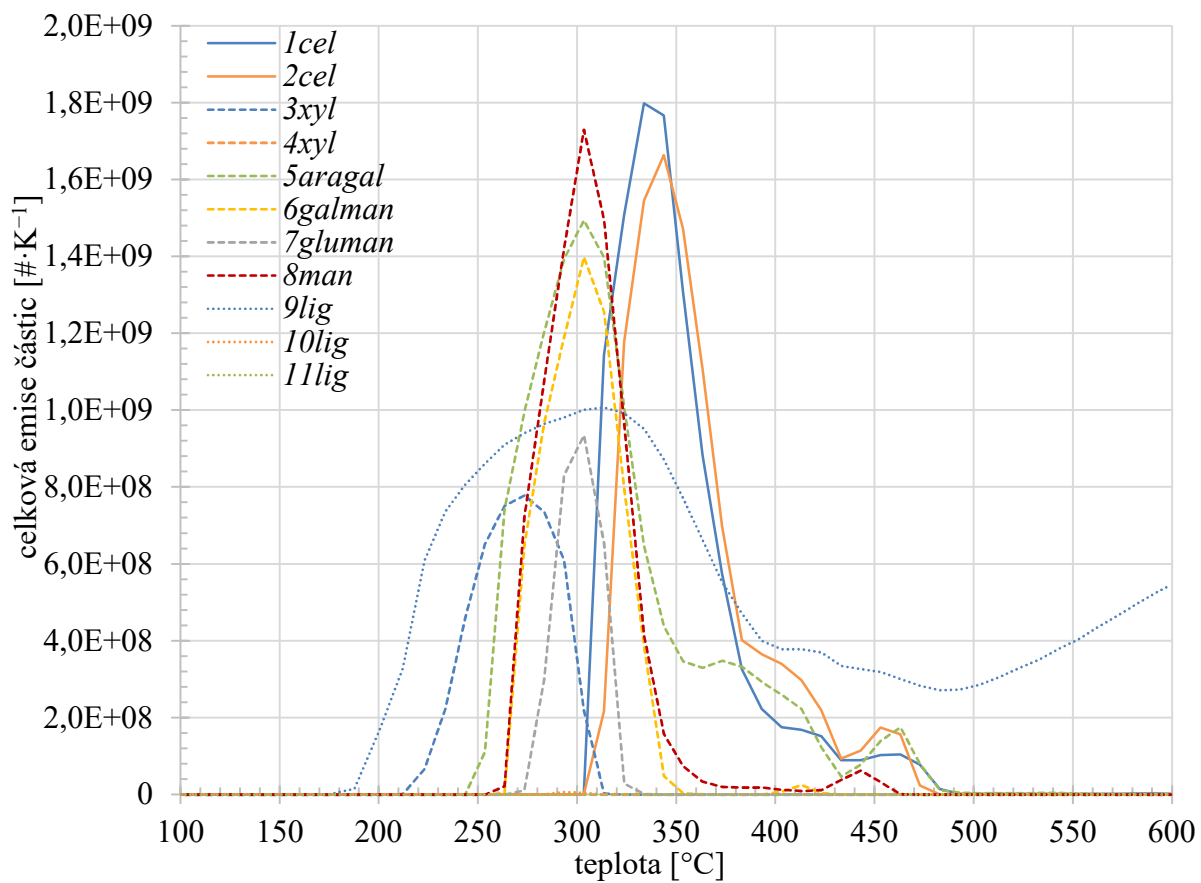
Při ohřevu vzorku *3xyl* pouze na 200 °C bylo zjištěno, že xylan před pyrolýzou či spálením prochází kapalnou fází, neboť po vychladnutí vytvořil sklovitou vrstvu. Liu et al. [35] vysvětluje zpomalení rozkladných reakcí celulózy ve směsi s xylanem právě pokrytím celulózy roztaveným xylanem, který pak slouží jako bariéra pro uvolňující se těkavé látky, která navíc umožňuje více vzájemných reakcí. Je tedy možné, že i velmi nízké emise xylanu jsou způsobeny jeho roztavením ještě před rozkladem. Jiné vzorky však nebyly zkoumány a není tedy jisté, zda se takto taví také ostatní hemicelulózy.



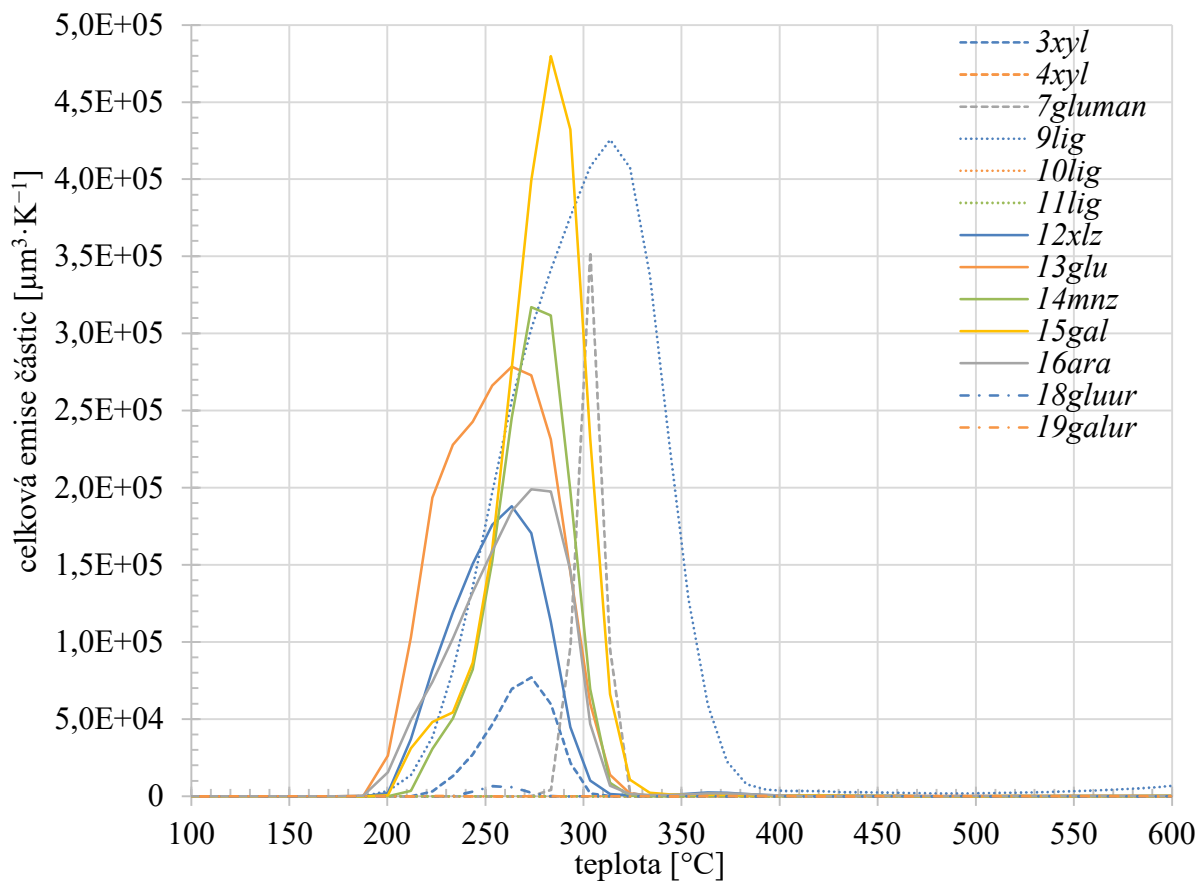
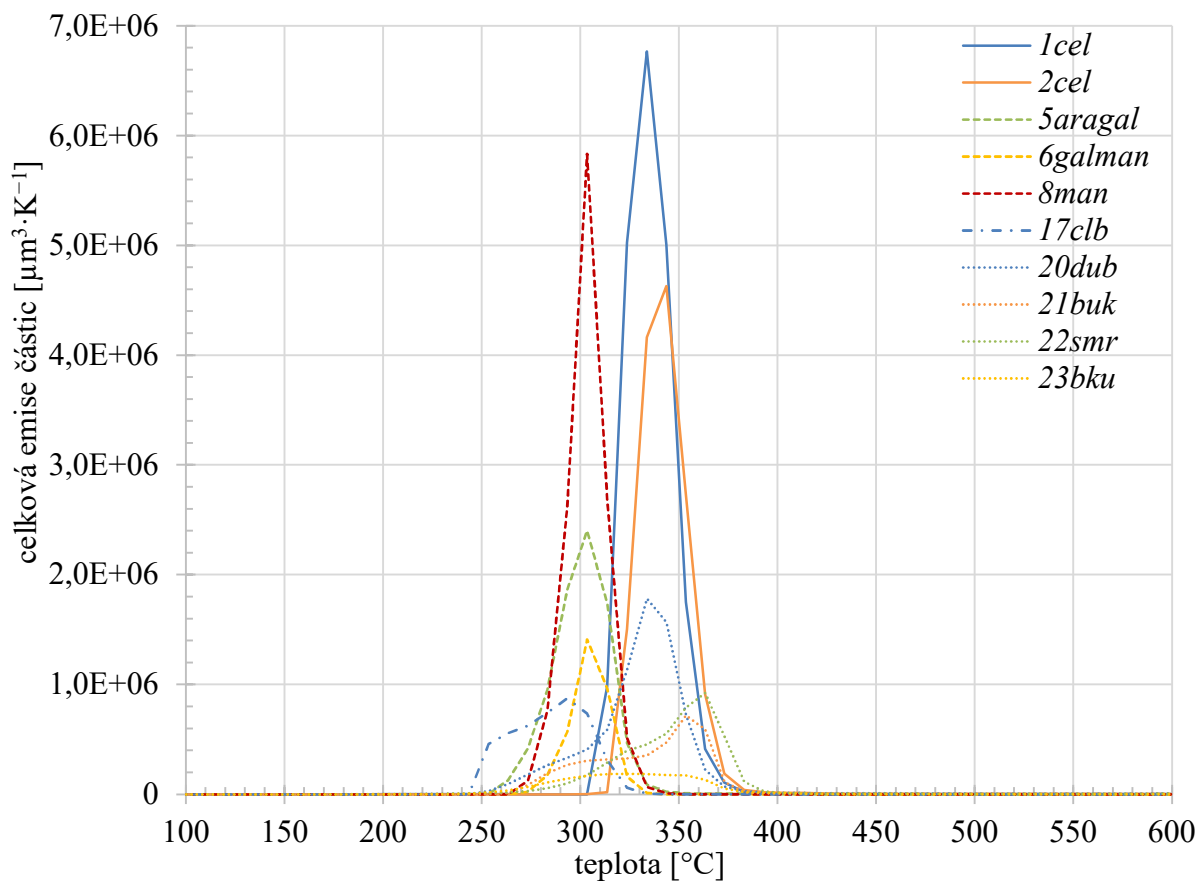
Obrázek 9.2. Úbytek hmotnosti vzorků 1cel–11lig (nahore) a 12xlz–23bku (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.



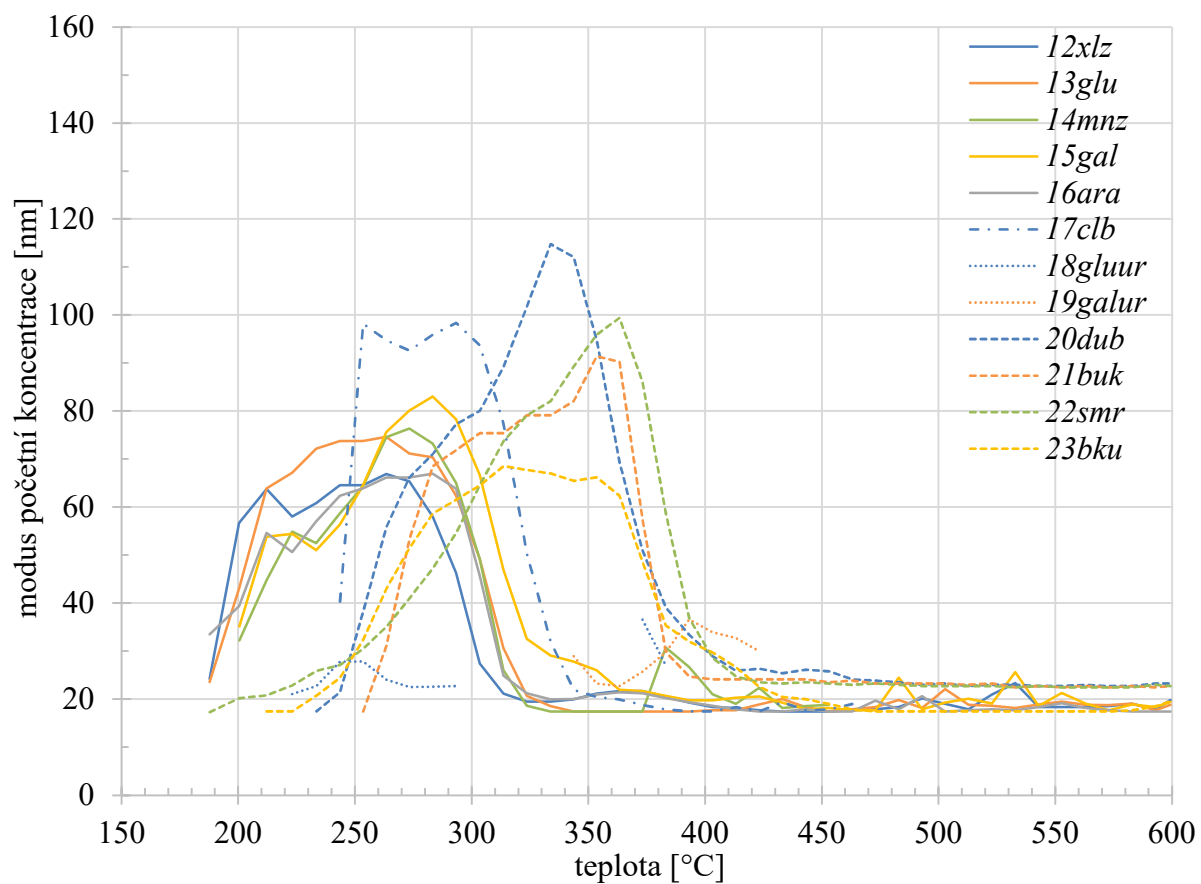
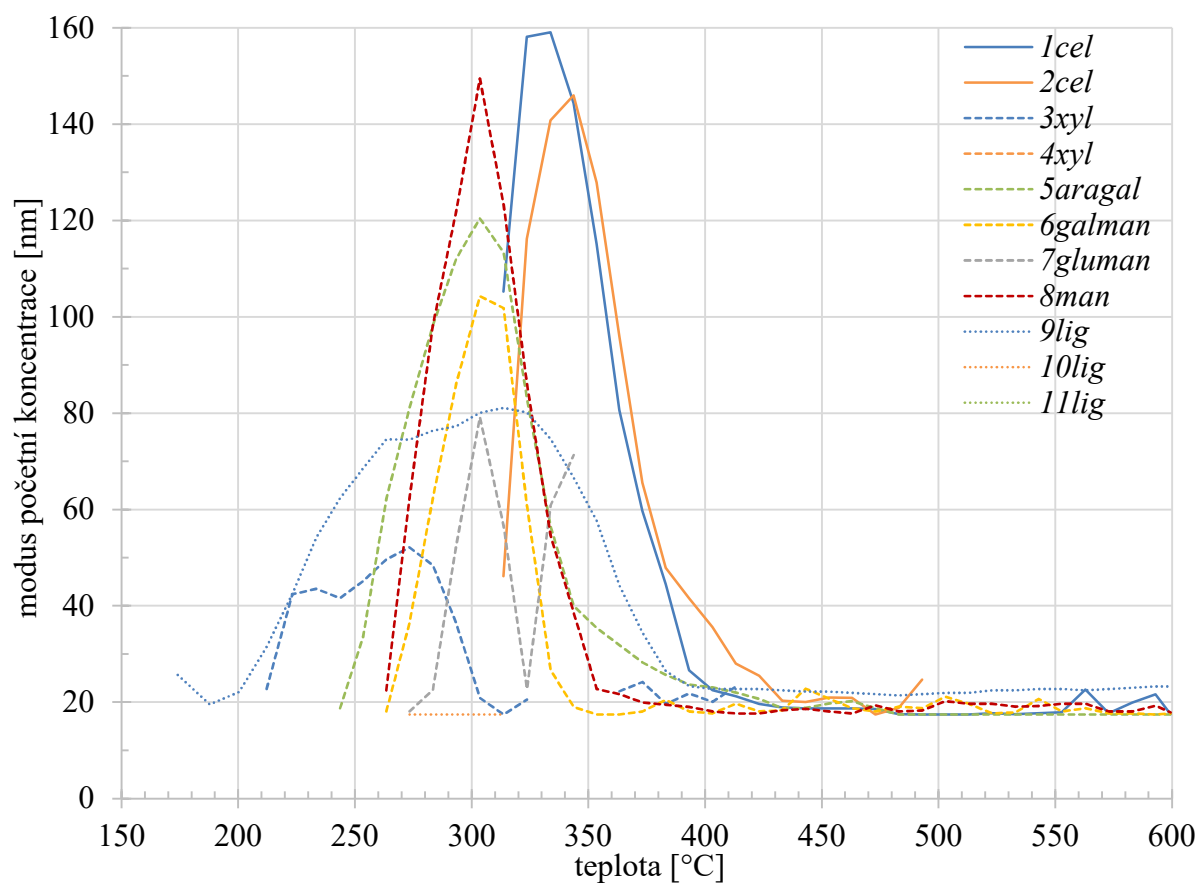
Obrázek 9.3. Derivace úbytku hmotnosti vzorků *1cel–11lig* (nahore) a *12xlz–23bku* (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.



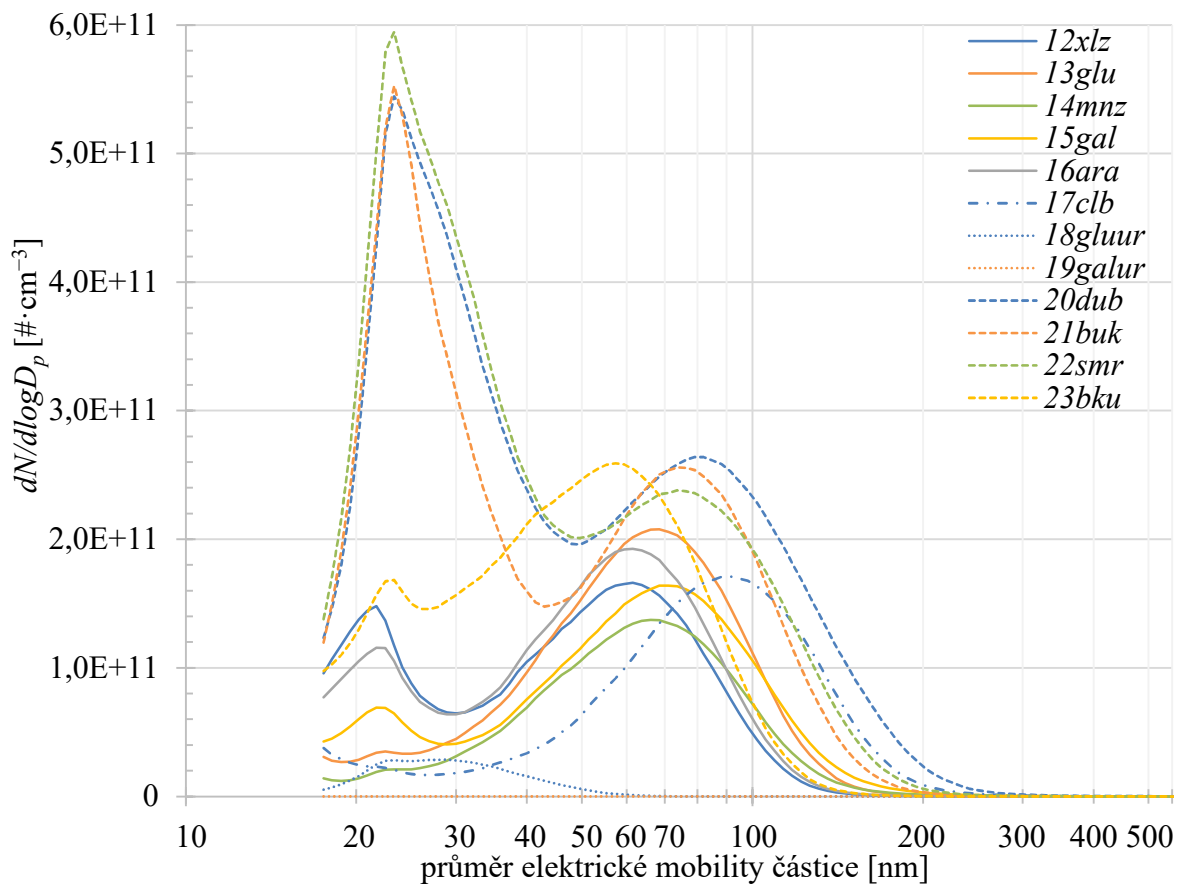
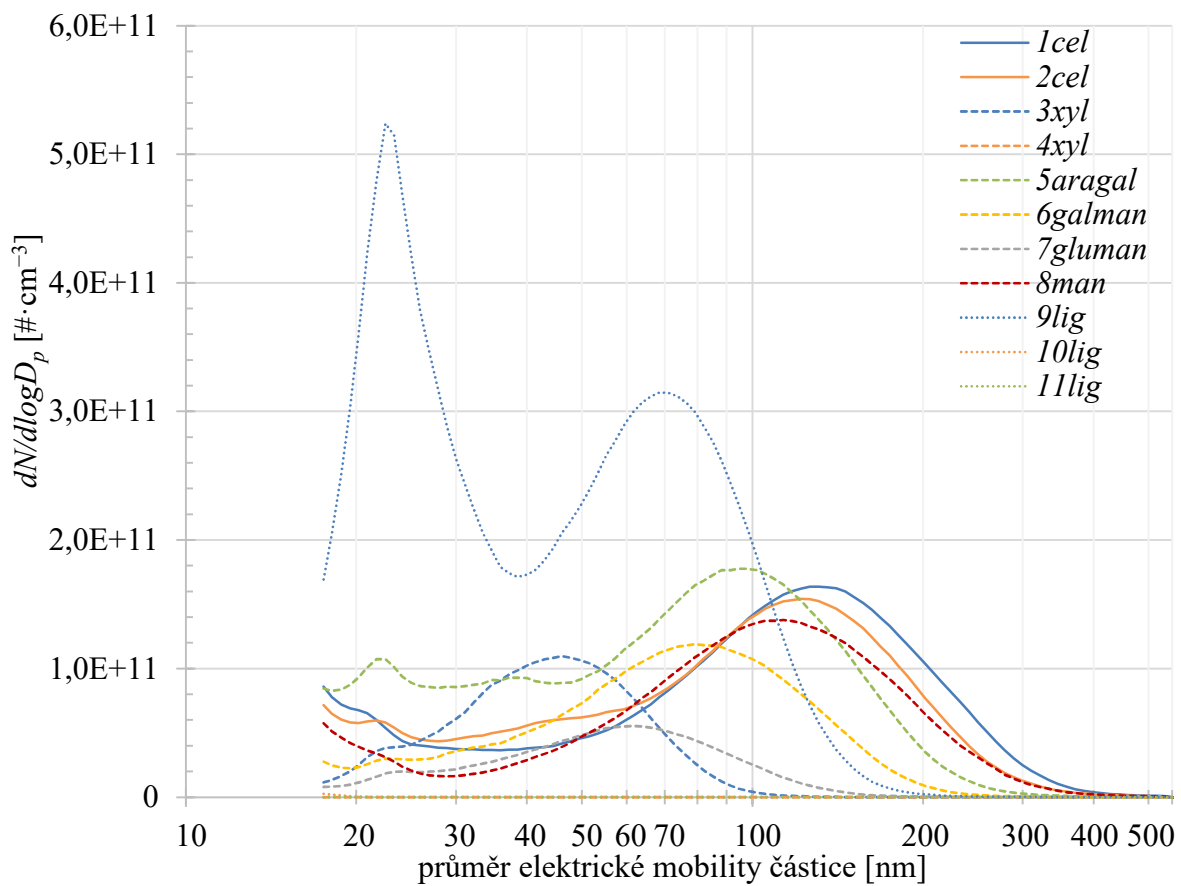
Obrázek 9.4. Celková početní emise částic vzorků *1cel–11lig* (nahore) a *12xlz–23bku* (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obrázek 9.5. Celková objemová emise částic vzorků *1cel–11lig* (nahore) a *12xlz–23bku* (dole) při pyrolyze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obrázek 9.6. Modus početní koncentrace vzorků *1cel–11lig* (nahore) a *12xlz–23bku* (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

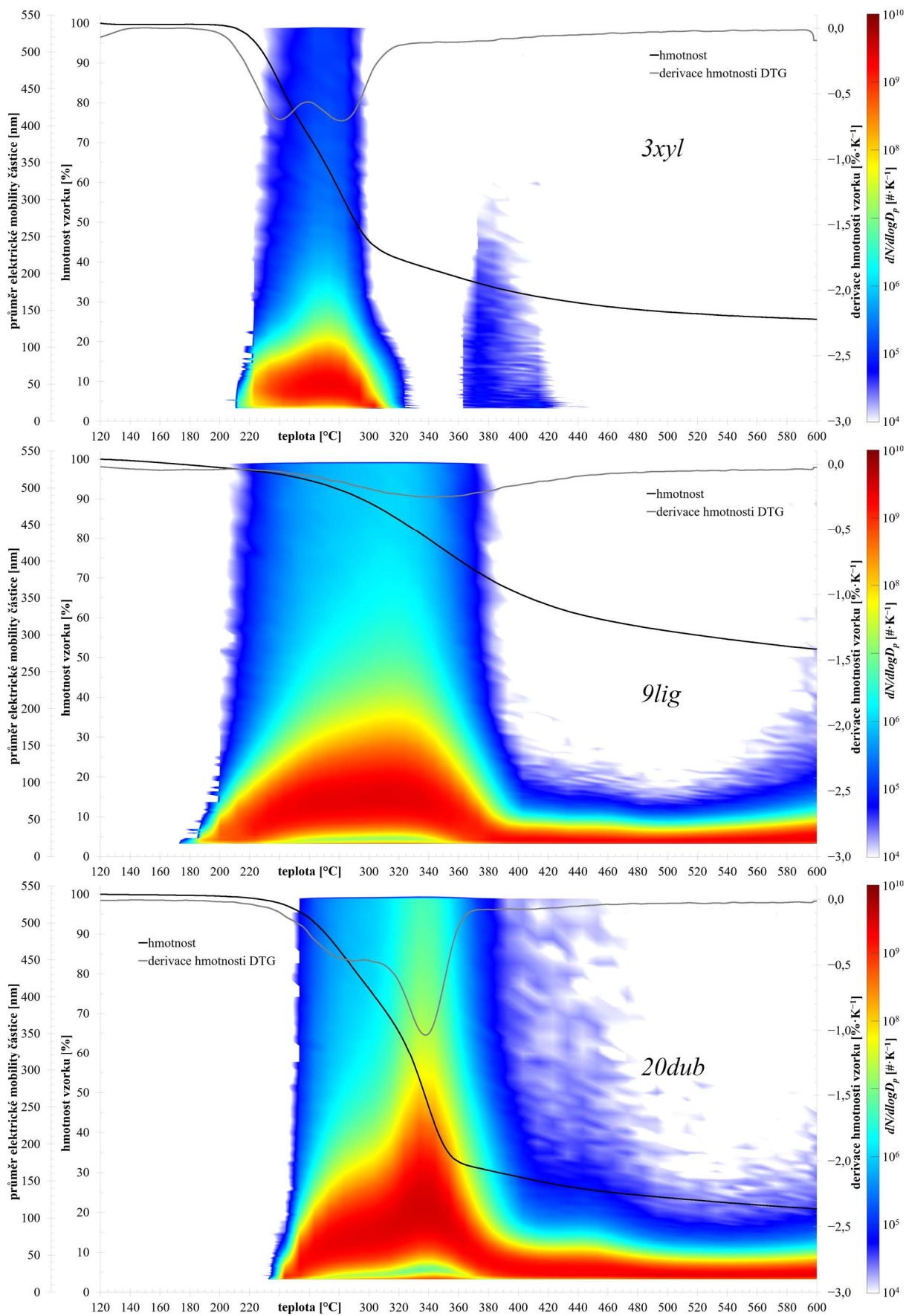


Obrázek 9.7. Celková početní distribuce částic vzorků *1cel–11lig* (nahore) a *12xlz–23bku* (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabulka 9.1. Specifické emise a význačné teploty při pyrolyze a ohřevu rychlostí 10 K·min⁻¹.

vzorek	počet #·mg ⁻¹	objem mm ³ ·mg ⁻¹	#1. °C	#max °C	#modus nm	DTG _{0,02} °C	DTG _{max} °C	DTG _{max} %·K ⁻¹
<i>1cel</i>	1,1E+11	0,201	314	334	131	275	336	-2,8
<i>2cel</i>	1,0E+11	0,142	314	344	122	276	340	-2,8
<i>3xyl</i>	4,5E+10	0,003	212	273	46	195	281	-0,7
<i>4xyl</i>	1,2E+06	0,000	–	–	–	209	249	-0,7
<i>5aragal</i>	1,2E+11	0,081	253	303	95	211	294	-1,6
<i>6galman</i>	6,7E+10	0,033	263	303	79	209	304	-2,2
<i>7gluman</i>	2,8E+10	0,006	273	303	62	211	299	-1,5
<i>8man</i>	8,3E+10	0,126	263	303	113	214	306	-2,7
<i>9lig</i>	2,4E+11	0,039	188	314	23	122	343	-0,2
<i>10lig</i>	1,3E+08	0,000	283	293	18	156	336	-0,2
<i>11lig</i>	6,7E+05	0,000	–	–	–	199	335	-0,2
<i>12xlz</i>	9,0E+10	0,011	200	263	62	174	291	-0,7
<i>13glu</i>	9,2E+10	0,021	188	273	69	185	303	-0,8
<i>14mnz</i>	6,1E+10	0,015	200	273	66	184	289	-0,9
<i>15gal</i>	8,3E+10	0,023	200	283	71	180	303	-1,2
<i>16ara</i>	9,5E+10	0,013	188	273	62	175	303	-1,3
<i>17clb</i>	7,8E+10	0,044	244	293	91	239	308	-1,5
<i>18gluur</i>	9,4E+09	0,000	233	253	29	151	173	-0,9
<i>19galur</i>	3,3E+07	0,000	353	363	23	<120	140	-0,6
<i>20dub</i>	2,7E+11	0,076	244	334	23	209	338	-1,0
<i>21buk</i>	2,2E+11	0,039	253	353	23	220	356	-1,1
<i>22smr</i>	2,7E+11	0,046	200	363	23	221	361	-1,1
<i>23bku</i>	1,5E+11	0,017	223	314	57	<120	355	-0,6

Spojením všech měřených veličin v průběhu experimentu lze sestavit pro každý vzorek celkový graf jako je ten na obrázku 9.8 pro *3xyl*, *9lig* a *20dub*, *1cel* je pak v následující kapitole na obrázku 9.12. Grafy všech ostatních vzorků lze nalézt v externí příloze ve složce TGA+TSI. Hodnoty hmotnosti vzorku byly vždy upraveny tak, aby hmotnost při 120 °C odpovídala 100 %, neboť při této teplotě jsou již vzorky zbaveny volné vody, ale zároveň se ještě neuvolňují prakticky žádné částice. U většiny vzorků lze pozorovat, že maximální emise odpovídají maximálnímu úbytku hmotnosti, výjimkou jsou výše zmíněné částice neprodukcující vzorky. Případné druhé maximum emise, pozorovatelné u všech monosacharidů i *17clb*, není doprovázeno významným úbytkem hmotnosti, což lze ale vysvětlit relativně nízkou hmotností částic tohoto sekundárního maxima. U *9lig* a všech čtyř dřevin je pozorovatelný dlouhý, vcelku stabilní chvost emise nanočástic, zveličující počet částic těchto vzorků.



Obrázek 9.8. Kompletní průběh pyrolýzy vzorků *3xyl*, *9lig* a *20dub*.

9.2 Vliv obsahu kyslíku

Vliv obsahu kyslíku ve spalovací atmosféře byl sledován ve čtyřech různých úrovních (0 %, 7 %, 14 % a 21 %) a z časových důvodů pouze u deseti vybraných vzorků. Rychlost ohřevu byla vždy $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Zvolen byl jeden zástupce celulózy, ligninů a monosacharidů, dva zástupci hemicelulózy a také všechny čtyři dřeviny a celobióza. Data pro pyrolýzu (0 % O_2) v tabulce 9.2 jsou duplikátem dat z tabulky 9.1, neboť zde uvedené počty a objemy částic jsou pro názornost v barevných sloupcích vztaženy právě k pyrolýze, jejíž hodnoty byly zvoleny jako 100 %. Otázka přínosu kyslíku je v tomto případě poněkud ambivalentní, neboť záleží na požadavcích daného technologického procesu. Jedná-li se o spalovací zařízení, bude zřejmě požadavkem snížení emisí částic ve spalínách a pak je vyšší obsah kyslíku jednoznačné pozitivum. Bude-li požadavkem maximální produkce kapalné frakce, pak bude nutno přístupu kyslíku co nejlépe zabránit.

Kyslík ve spalovací atmosféře obecně posouvá rozkladné reakce k nižším teplotám, což je patrně zejména z teploty nejrychlejšího rozkladu DTG_{max} , nicméně názornější a komplexnější pohled poskytují příslušné grafy v externí příloze TGA, O2.xlsx, případně obrázky 9.9 a 9.10. Výrazná odchylka oproti očekávanému trendu DTG_{max} u *9lig* je způsobena nově vzniklým vrcholem oxidace tuhého zbytku, který je výraznější, než vrchol hlavní rozkladné reakce. Zvláštní je také chování všech tří vzorků se dvěma téměř rovnocennými vrcholy: *3xyl*, *13glu* a *17clb*. Hlavním peakem těchto vzorků je ten druhý, pouze při 7 % O_2 je situace opačná. V kyslíkaté atmosféře jsou rovněž reakce prudší.

U všech vzorků se při teplotách nad 400 °C objevuje vrchol oxidace tuhého zbytku, nicméně jejich charakter lze rozdělit do dvou kategorií, a to na vrcholy ploché, méně zřetelné, u nichž je vliv kyslíku minimální (např. *1cel*) a na vrcholy výrazné, se silnou závislostí na obsahu O_2 (např. *21buk*). Právě *1cel* je v dohořívání výjimečná svou nezávislostí na obsahu O_2 , neboť rozdíly mezi teplotami dohoření pro 7–21 % O_2 jsou minimální, což naznačuje, že spalování je v tomto případě zřejmě kinetické a jsou to tedy spíše nízké teploty, které brání prudší oxidaci tuhého zbytku. Za zmínku stojí také paradoxně rychlejší rozklad *9lig* ve 300–420 °C při pyrolýze a nelogický trend úbytku hmotnosti *17clb* mezi 230 a 320 °C. Tento vzorek je teplotně nejlabilnější při 7 % O_2 , při 21 % vykazuje překvapivě chování podobné pyrolýze.

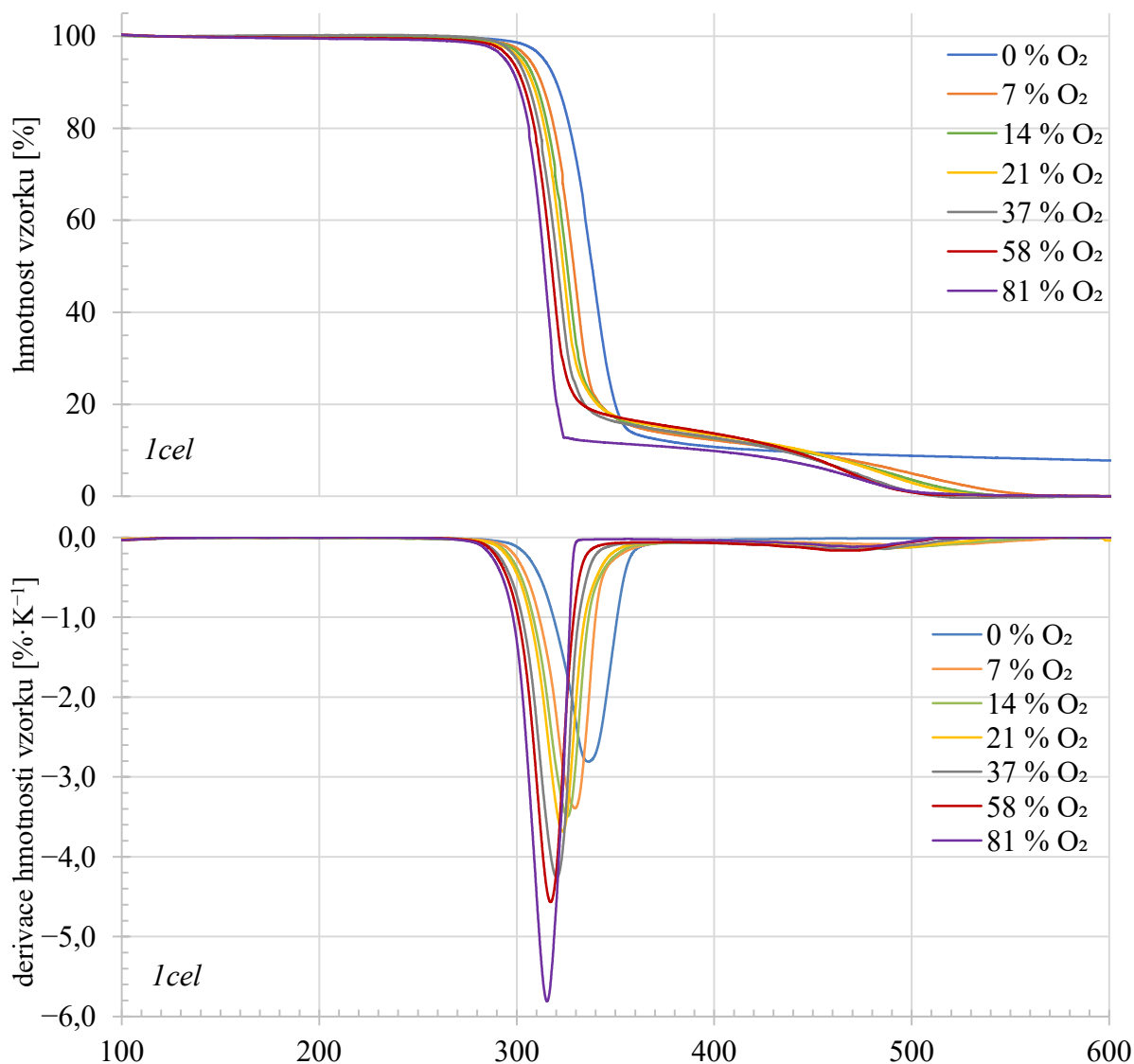
Kyslík ve spalovací atmosféře má dále jednoznačný vliv na snížení početních i objemových emisí, a to již při relativně nízkých koncentracích. Největší rozdíl je mezi pyrolýzou a atmosférou se 7 % O_2 , kdy u všech vzorků dochází k redukci počtu částic na 11–51 % a objemu na 2–44 %. S dalším přidáváním O_2 je již úbytek pomalejší, což opět ukazuje spíše na kinetické spalování dehtů (částic). Extrémním případem je *9lig*, který vykazuje silnou závislost na kyslíku, neboť i 7 % O_2 stačí k redukci objemu částic na 2,4 % původní hodnoty a při atmosférickém obsahu je to dokonce pouze 0,1 %. Podobně citlivé jsou na kyslík také *13glu* a *23bku*. Na teploty prvních zaznamenaných částic nemá kyslík zásadní vliv, teplota maximální emise se však posouvá shodně s DTG_{max} .

Průběh emise částic je pro tři vybrané vzorky zobrazen na obrázku 9.11, ostatní vzorky jsou pak v externí příloze. Díky dřívějšímu rozkladu ve vyšších koncentracích kyslíku nastávají i emise částic při nižších teplotách, přičemž navíc dochází k redukci koncentrací, a to zejména za hlavním vrcholem, což je zřejmě způsobeno vyššími teplotami, umožňujícími snadnější oxidaci částic. Výjimkou je *13glu*, jehož emise jsou zredukovány téměř symetricky. Již 7 % O_2 stačí k úplnému odstranění chvostu nanočástic, typického pro *9lig* a dřeviny. Mimo to je tvar křivek víceméně zachován včetně charakteristických rysů (např. vedlejších vrcholů).

Z grafů početní distribuce je patrný většinou mírný posun modu k nižším průměrům, výjimkou je opět specifický *9lig* a pár dalších, kde je posun značný. Vyšší obsah kyslíku způsobuje oxidaci částic všech velikostí, a zatímco ty původně malé jsou spáleny beze zbytku, u těch větších dojde pouze k zmenšení velikosti, takže pak lze ve spalínách nalézt i nanočástice.

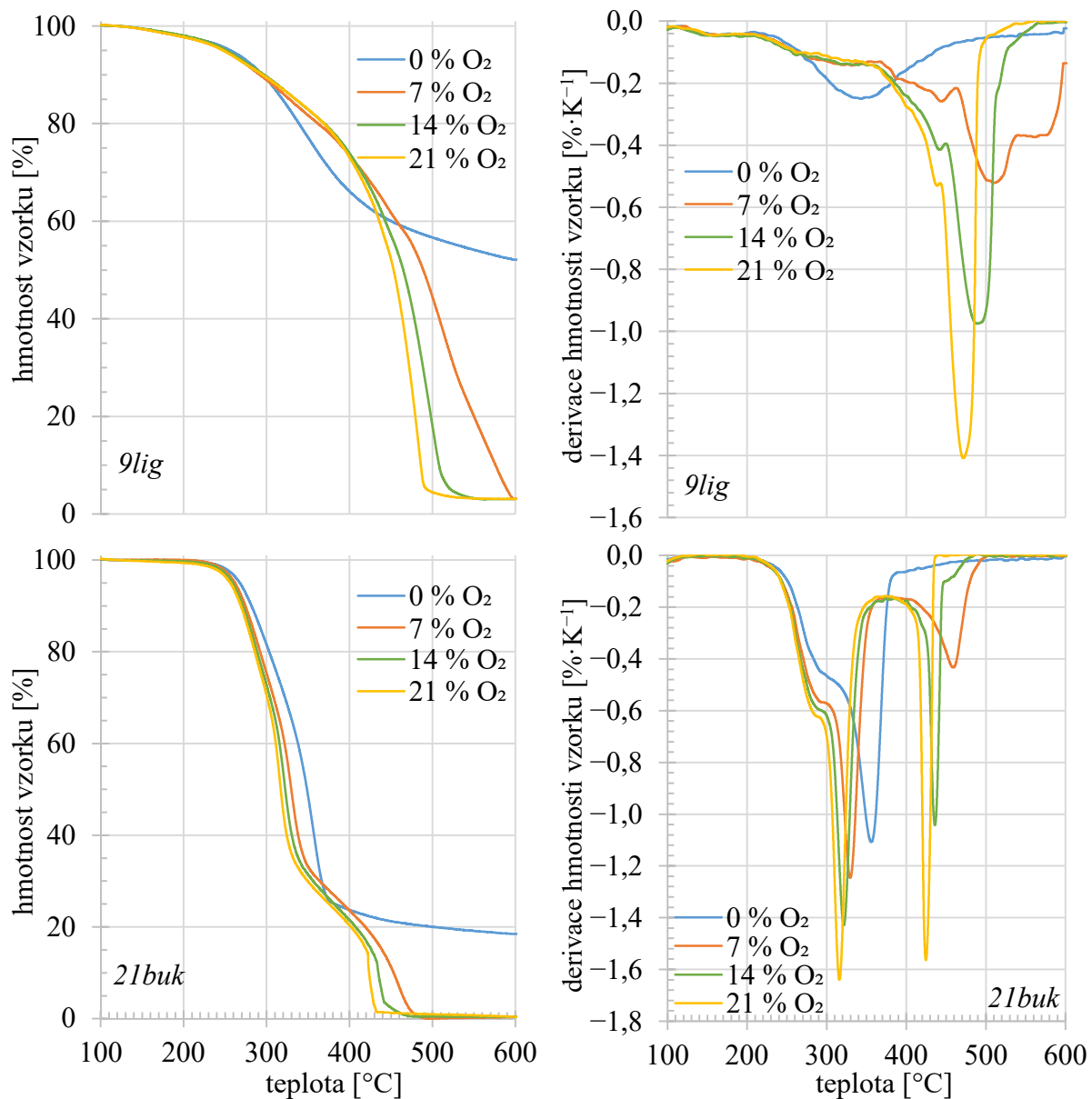
Svou roli na samotný vznik částic, potažmo jejich složení, však bude hrát i vliv kyslíku. *9lig* a *17clb* mají kupříkladu dostatečně podobný průběh emisí, ale zatímco u ligninu došlo v 21 % O_2 k redukci prakticky všech částic větších než 40 nm, zůstalo u celobiózy stále významné množství částic nad 150 nm v průměru. Kompletní grafy pro *Icel* a *21buk* jsou na obrázku 9.12 a 20.11. Pro svou podobnost se sousedními stavy byl graf se 14 % O_2 vynechán.

Vzhledem ke slibnému úbytku emisí se zvyšujícím se obsahem kyslíku ve spalovací atmosféře byly pro vzorek *Icel* provedeny experimenty v kyslíkem obohacené atmosféře, tedy s obsahy O_2 nad 21 %. Zdánlivě nelogicky vybrané obsahy (37, 58 a 81 % O_2) jsou způsobeny zpětným ověřením složení atmosféry na plynovém chromatografu, přičemž skutečné hodnoty se od těch zamýšlených mírně lišily. Na obrázku 9.9 a v tabulce 9.2 je vidět zřetelný trend posunu rozkladu k nižším teplotám, ačkoli mezi 0 a 81 % O_2 činí jen 21 °C. Vliv kyslíku zde není lineární, největší rozdíly způsobuje zpočátku, zatímco při vysokých koncentracích již další přidávání nemá zdaleka takový vliv. Je zřejmé, že kyslík má vliv především na snadnější uvolňování prchavé hořlaviny v hlavní fázi rozkladu, kdežto oxidace tuhého zbytku není paradoxně ovlivněna příliš výrazně. Důsledkem je velice ostrý přechod mezi fází odplynění a oxidací tuhého zbytku při 81 % O_2 , kdy je pro prudší oxidaci zřejmě teplota ještě příliš nízká. Vysoký obsah O_2 také zintenzivňuje hlavní rozklad, který se díky tomu odehrává v užším rozmezí teplot.

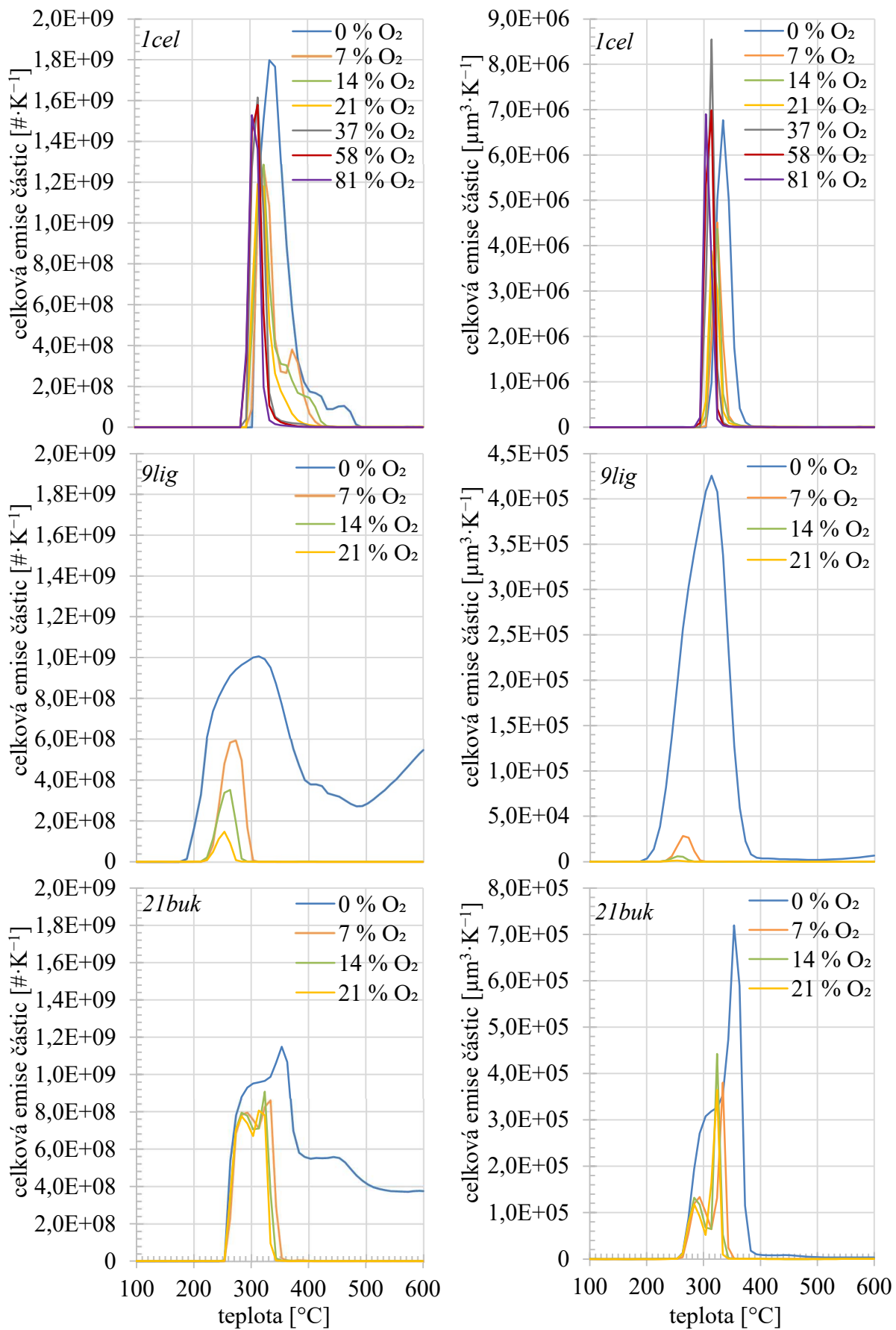


Obrázek 9.9. Průběh hmotnosti vzorků *Icel* (nahore) s příslušnými rychlostmi úbytku hmotnosti (dole) pro 7 hladin kyslíku ve spalovací atmosféře.

Také u částic lze pozorovat posun počátku i maxima emise k nižším teplotám. Z průběhu na obrázku 9.11 lze vidět mnohem rychlejší úbytek po maximu, jinak jsou zde rozdíly minimální a k žádné radikální redukci emisí nedošlo (viz také obrázek 20.12). Všechny tři nadatmosférické hladiny kyslíku také vykazovaly vyšší objem částic než 21 % O₂ a je tedy možné, že tyto nenávrhové obsahy ovlivnily funkci čítače částic.



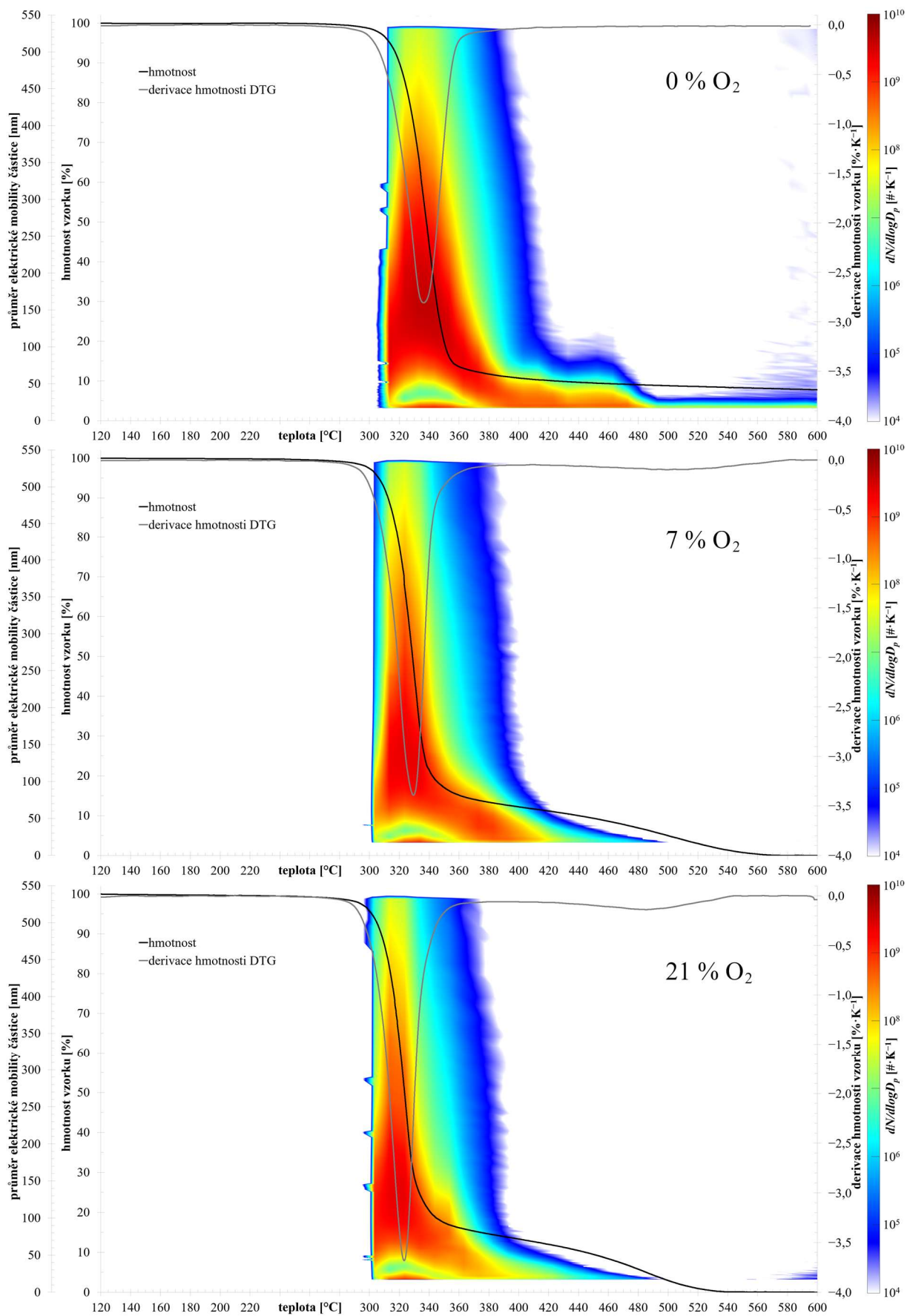
Obrázek 9.10. Průběh hmotnosti vzorků *9lig* a *21buk* (vlevo) s příslušnými rychlostmi úbytku hmotnosti (vpravo) pro 4 hladiny kyslíku ve spalovací atmosféře.



Obrázek 9.11. Průběh početní (vlevo) a objemové (vpravo) emise vzorků *Icel*, *9lig* a *21buk* pro 4 hladiny kyslíku ve spalovací atmosféře.

Tabulka 9.2. Specifické emise a význačné teploty při různých hladinách kyslíku.

vzorek	počet		objem		# ₁	# _{max}	#modus	DTG _{0,02}	DTG _{max}	DTG _{max}	
	% O ₂	#·mg ⁻¹	%	mm ³ ·mg ⁻¹							%
1cel	0	1,1E+11	100,0	0,2009	100,0	314	334	131	275	336	-2,8
	7	5,4E+10	50,9	0,0884	44,0	303	324	113	273	329	-3,4
	14	5,4E+10	51,4	0,0865	43,1	303	324	106	258	326	-3,5
	21	4,2E+10	39,9	0,0796	39,6	303	314	113	270	323	-3,7
	37	4,3E+10	40,8	0,1309	65,2	293	314	141	266	320	-4,3
	58	4,1E+10	39,1	0,1290	64,2	293	314	157	269	317	-4,6
	81	3,5E+10	33,5	0,1093	54,4	293	303	141	266	315	-5,8
3xyl	0	4,5E+10	100,0	0,0032	100,0	212	273	46	195	281	-0,7
	7	1,9E+10	43,3	0,0008	24,4	223	263	35	187	235	-0,8
	14	1,8E+10	41,1	0,0007	20,5	212	263	37	186	280	-0,7
	21	1,5E+10	34,1	0,0006	17,9	212	263	35	191	279	-0,7
8man	0	8,3E+10	100,0	0,1262	100,0	263	303	113	214	306	-2,7
	7	3,4E+10	40,4	0,0527	41,8	273	303	109	215	300	-2,5
	14	3,2E+10	38,8	0,0471	37,4	273	303	113	212	296	-2,6
	21	3,2E+10	38,3	0,0520	41,2	263	293	113	218	294	-2,5
9lig	0	2,4E+11	100,0	0,0386	100,0	188	314	23	122	343	-0,2
	7	2,7E+10	10,9	0,0009	2,4	212	273	32	125	510	-0,5
	14	1,3E+10	5,2	0,0002	0,5	212	263	23	<120	489	-1,0
	21	4,1E+09	1,7	0,00003	0,1	223	253	23	<120	472	-1,4
13glu	0	9,2E+10	100,0	0,0207	100,0	188	273	69	185	303	-0,8
	7	2,0E+10	21,3	0,0008	3,7	200	263	35	179	225	-0,8
	14	1,7E+10	18,8	0,0008	3,7	200	263	35	182	300	-0,7
	21	1,7E+10	18,5	0,0008	4,1	200	253	35	188	299	-0,7
17clb	0	7,8E+10	100,0	0,0438	100,0	244	293	91	239	308	-1,5
	7	2,6E+10	32,9	0,0054	12,3	244	273	55	216	255	-1,3
	14	2,0E+10	26,2	0,0048	11,0	244	263	57	237	309	-1,1
	21	1,9E+10	24,0	0,0050	11,4	244	263	62	237	306	-1,2
20dub	0	2,7E+11	100,0	0,0762	100,0	244	334	23	209	338	-1,0
	7	6,2E+10	23,0	0,0152	20,0	253	314	57	208	320	-1,4
	14	5,7E+10	21,0	0,0139	18,3	244	314	57	190	315	-1,5
	21	5,3E+10	19,6	0,0127	16,6	244	314	53	209	311	-1,6
21buk	0	2,2E+11	100,0	0,0390	100,0	253	353	23	220	356	-1,1
	7	5,9E+10	26,6	0,0101	26,0	263	334	57	209	330	-1,2
	14	5,3E+10	23,9	0,0097	24,8	253	324	55	215	321	-1,4
	21	4,9E+10	22,1	0,0089	22,7	253	314	57	218	316	-1,6
22smr	0	2,7E+11	100,0	0,0464	100,0	200	363	23	221	361	-1,1
	7	5,5E+10	20,6	0,0110	23,6	244	334	55	215	336	-1,5
	14	4,7E+10	17,5	0,0109	23,5	244	324	23	203	326	-1,7
	21	5,4E+10	20,1	0,0141	30,3	212	324	35	216	321	-1,8
23bku	0	1,5E+11	100,0	0,0172	100,0	223	314	57	<120	355	-0,6
	7	3,4E+10	23,0	0,0008	4,9	244	283	23	205	336	-0,5
	14	5,9E+10	40,6	0,0025	14,8	223	283	35	<120	325	-0,5
	21	4,0E+10	27,3	0,0012	6,8	233	283	23	140	319	-0,6



Obrázek 9.12. Kompletní průběh termolýzy *Icel* ve třech hladinách kyslíku.

9.3 Vliv rychlosti ohřevu

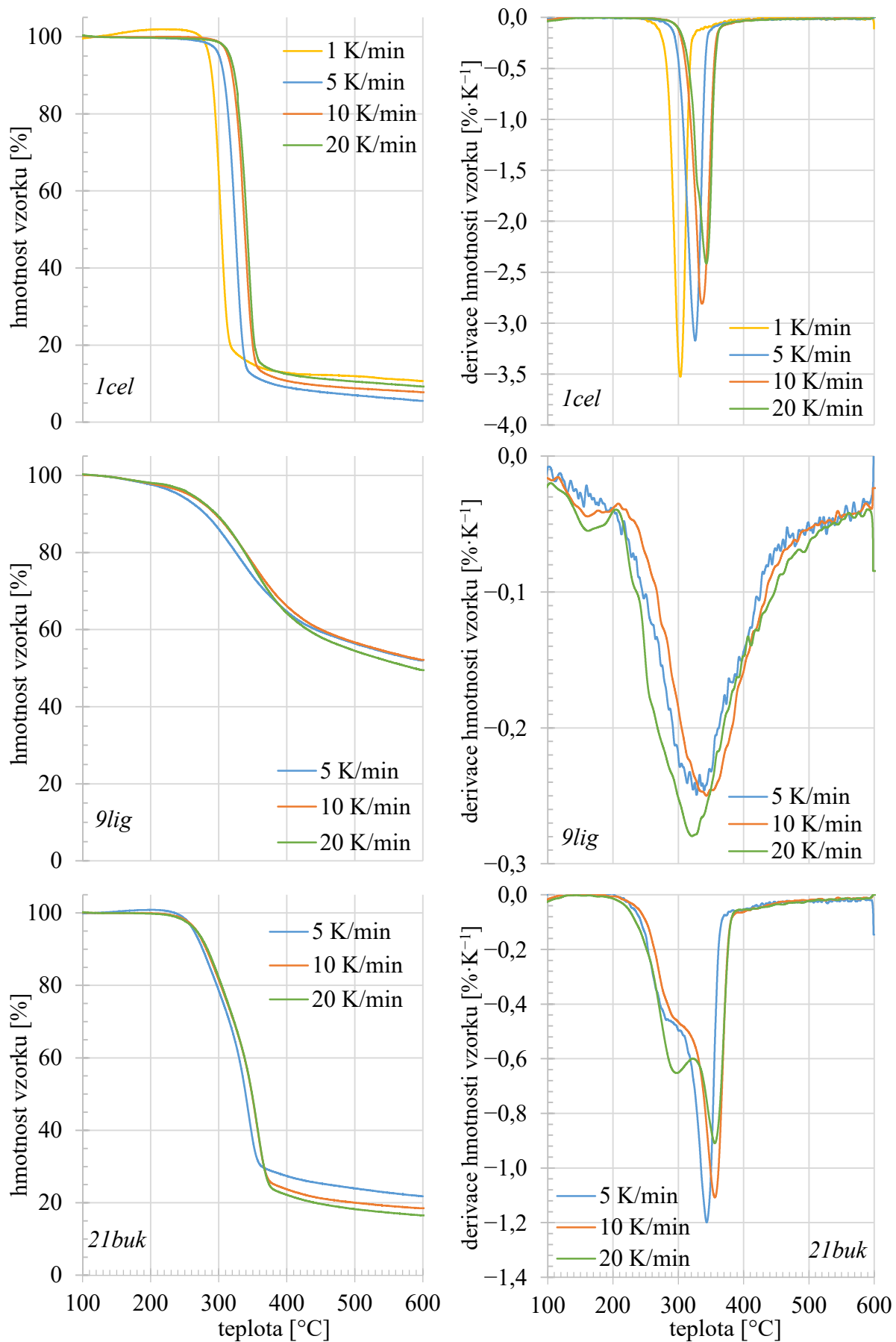
Vliv rychlosti ohřevu byl sledován u deseti totožných vzorků jako v předchozí kapitole, a to v čistě redukční atmosféře. Hodnoty pro rychlost $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ již byly uvedeny výše a zde jsou pouze pro srovnání. Zejména při proměnných rychlostech ohřevu je zásadní přepočítání emise částic na jednotku teploty a nikoli času. Jelikož čítač částic měří distribuce s konstantní frekvencí, lze u vyšších rychlostí očekávat i vyšší koncentrace, potažmo emise částic za minutu. Teprve znormalizováním na jeden Kelvin jsou tak křivky porovnatelné. Pro představu je na obrázku 20.10 zobrazena rychlost úbytku hmotnosti a emisí částic vzorku *lcel* při pyrolýze pro různé rychlosti ohřevu bez znormalizování na 1 K, obě veličiny jsou tedy vztaženy na jednu minutu. Mění se rovněž počet měřených bodů emise částic v rámci jednoho vzorku a tím i přesnost okamžiku první a maximální emise částic, takže uvedené teploty v tabulce 9.3 jsou zhruba násobky příslušných rychlostí ohřevu.

Nutno také přiznat, že data pro rychlost $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ je třeba brát s rezervou. Zprvu je zde u některých vzorků možné podhodnocení koncentrací z důvodu zahlcení přístroje, zadruhé emise pokračovala i po dosažení $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a zatřetí bylo konstantní rychlosti ohřevu dosaženo až při relativně vysokých teplotách, kdy je již hlavní rozklad dokončen. Pro nižší rychlosti to nepředstavuje problém: pro $5, 10$ a $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ nastává ohřev konstantní rychlosti při teplotách cca $145, 210$ a $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Ze zmíněných důvodů tak ještě vyšší rychlosti nejsou v použité sestavě smysluplně měřitelné.

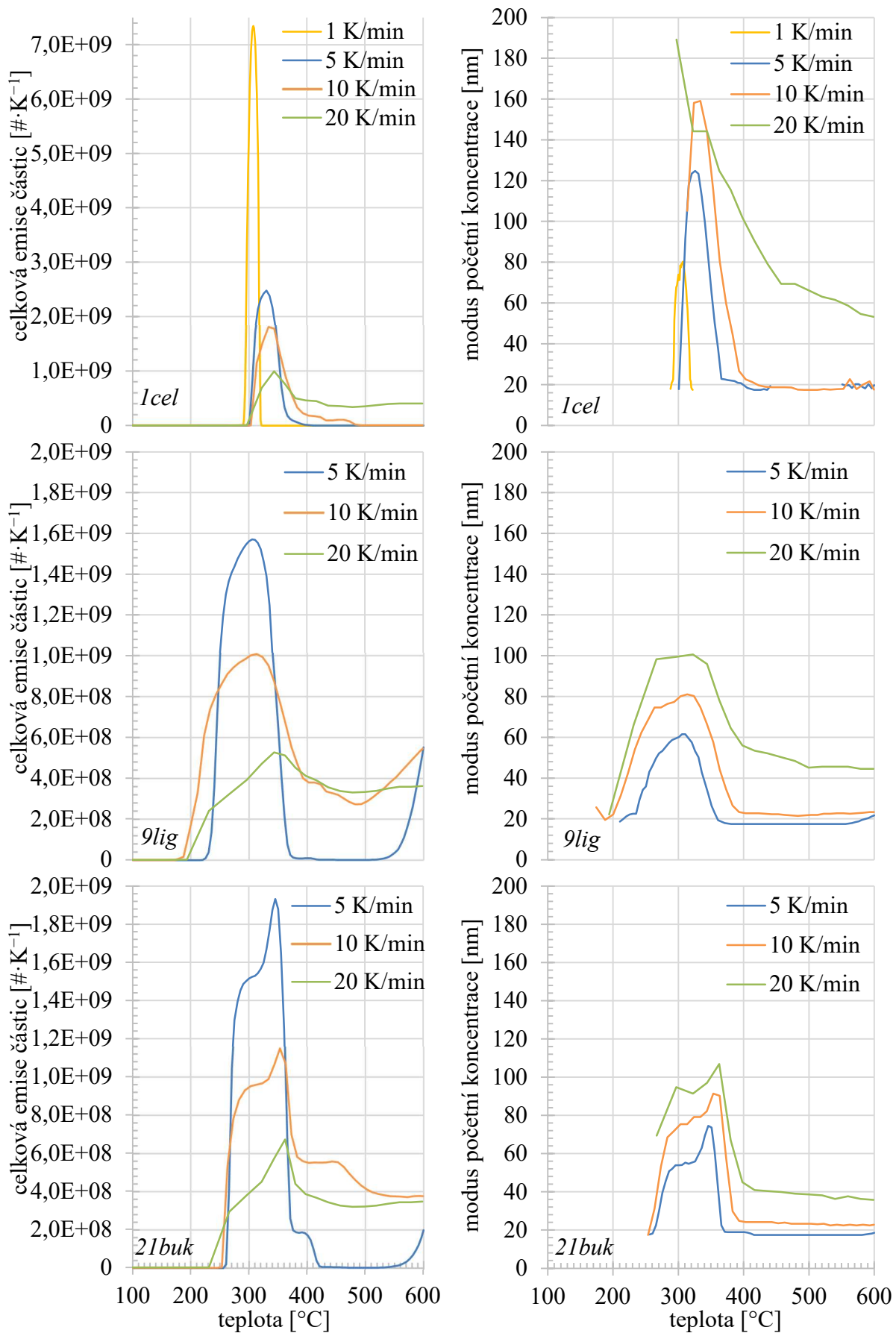
Vliv rychlosti ohřevu na hmotnost vzorků *lcel, 9lig* a *21buk* je na obrázku 9.13, emisní charakteristiky pak na obrázku 9.14 a souhrnná data v tabulce 9.3. Grafy ostatních vzorků lze nalézt v přílohách. Nižší rychlosti ohřevu obecně posouvají počátek rozkladu k nižším teplotám, přičemž tento vliv je méně výrazný u dřevin, kde je rozdíl mezi 10 a $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ minimální. Množství tuhého zbytku je vyšší při pomalejších ohřevech, mnohdy je však rozdíl zanedbatelný a *lcel* se chová přesně opačně. Také maxima rozkladu se pomalým ohřevem snižují. Významný vliv má rychlost ohřevu na tvar DTG křivek *3xyl*, ale zejména *13glu* a *17clb*. Všechny se vyznačují dvěma DTG vrcholy, v jejichž deformaci je jen obtížně pozorovatelný trend. Při nejrychlejším ohřevu je lehce výraznější první (hemicelulózový) peak dřevin.

Při pomalejším ohřevu probíhá rozklad v užším rozmezí teplot, což se projevuje vyššími emisemi částic na jeden Kelvin. U zhruba poloviny vzorků zůstává tvar křivek zachován, u té druhé je naopak značně odlišný. Dříve popisovaný, výhradně ligninový chvost částic se u rychlejšího ohřevu projevil u všech vzorků, při $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ je naopak prakticky potlačen, a to i u *9lig*. Cenné informace zde přináší průběh modu, ze kterého je patrné, že pomalejší ohřev produkuje menší částice, což v důsledku způsobuje nižší objemové emise. Tvar křivek modu je zde překvapivě věrně zachován. Také je vidět, že modus chvostu částic je mnohdy na spodním limitu detekovatelnosti (18 nm), takže se pravděpodobně nachází ještě níže. Absence částic v této oblasti u pomalého ohřevu některých vzorků tak může být důsledkem emitovaných částic nejmenších průměrů.

Extrémně nízká rychlost ohřevu byla opět studována pouze u *lcel*. Zde se již pravděpodobně projevuje drift záznamu hmotnosti anebo nedokonale provedená korekce, neboť nárůst hmotnosti mezi 100 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ nemá jiné logické vysvětlení. Jednoznačně však pokračuje trend dřívějšího rozkladu, vyšších emisí částic na jeden Kelvin i menších emitovaných částic. Nápadně je rozdíl v emisích zobrazen na obrázku 9.15. Rychlost $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ byla vynechána, ale nejvíce se podobá rychlosti $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.



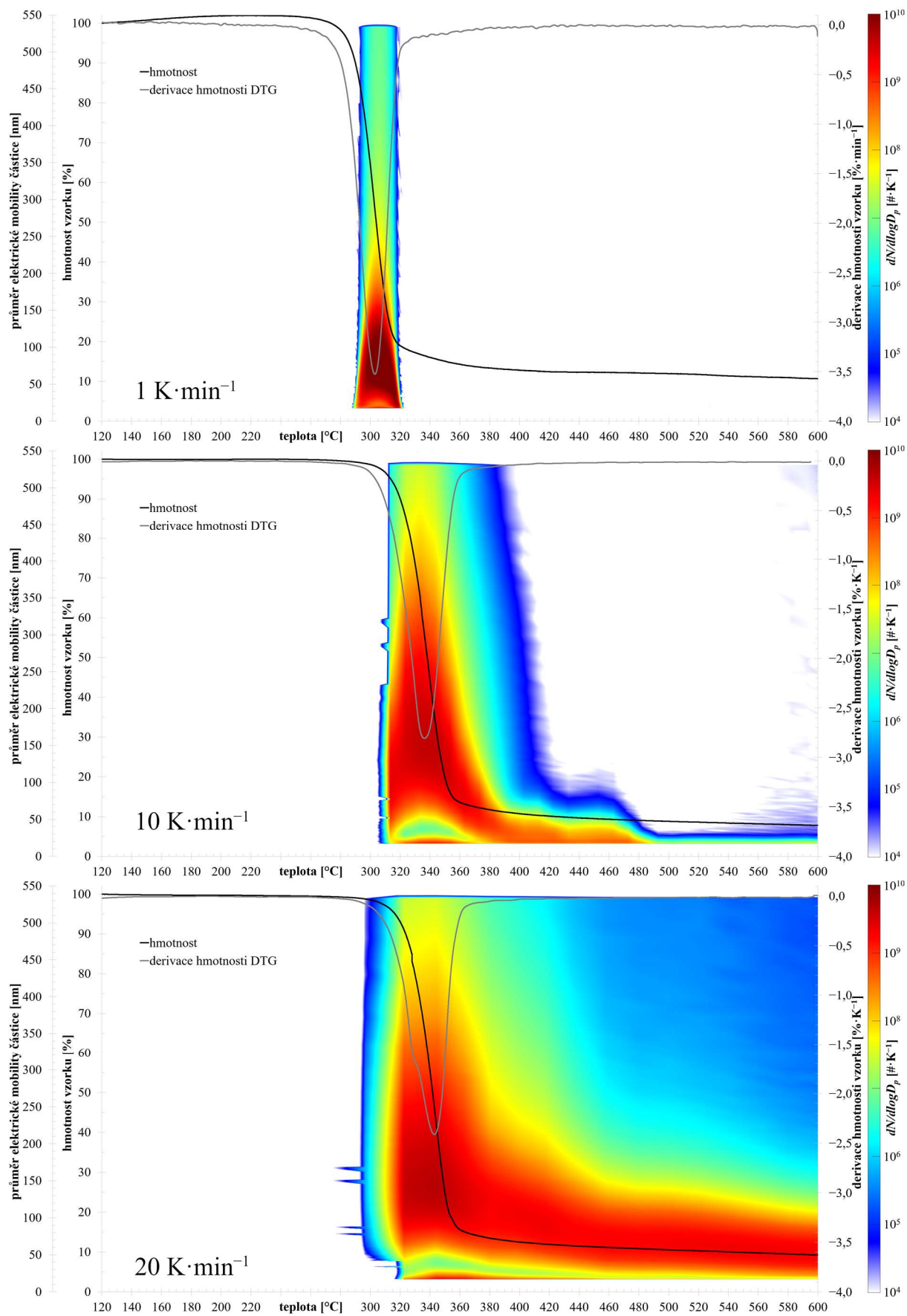
Obrázek 9.13. Průběh hmotnosti vzorků *Icel*, *9lig* a *21buk* (vlevo) s příslušnými rychlostmi úbytku hmotnosti (vpravo) pro různé rychlosti ohřevu.



Obrázek 9.14. Průběh početní emise (vlevo) a modu (vpravo) vzorků *Icel*, *9lig* a *21buk* pro různé rychlosti ohřevu.

Tabulka 9.3. Specifické emise a význačné teploty při různých rychlostech ohřevu.

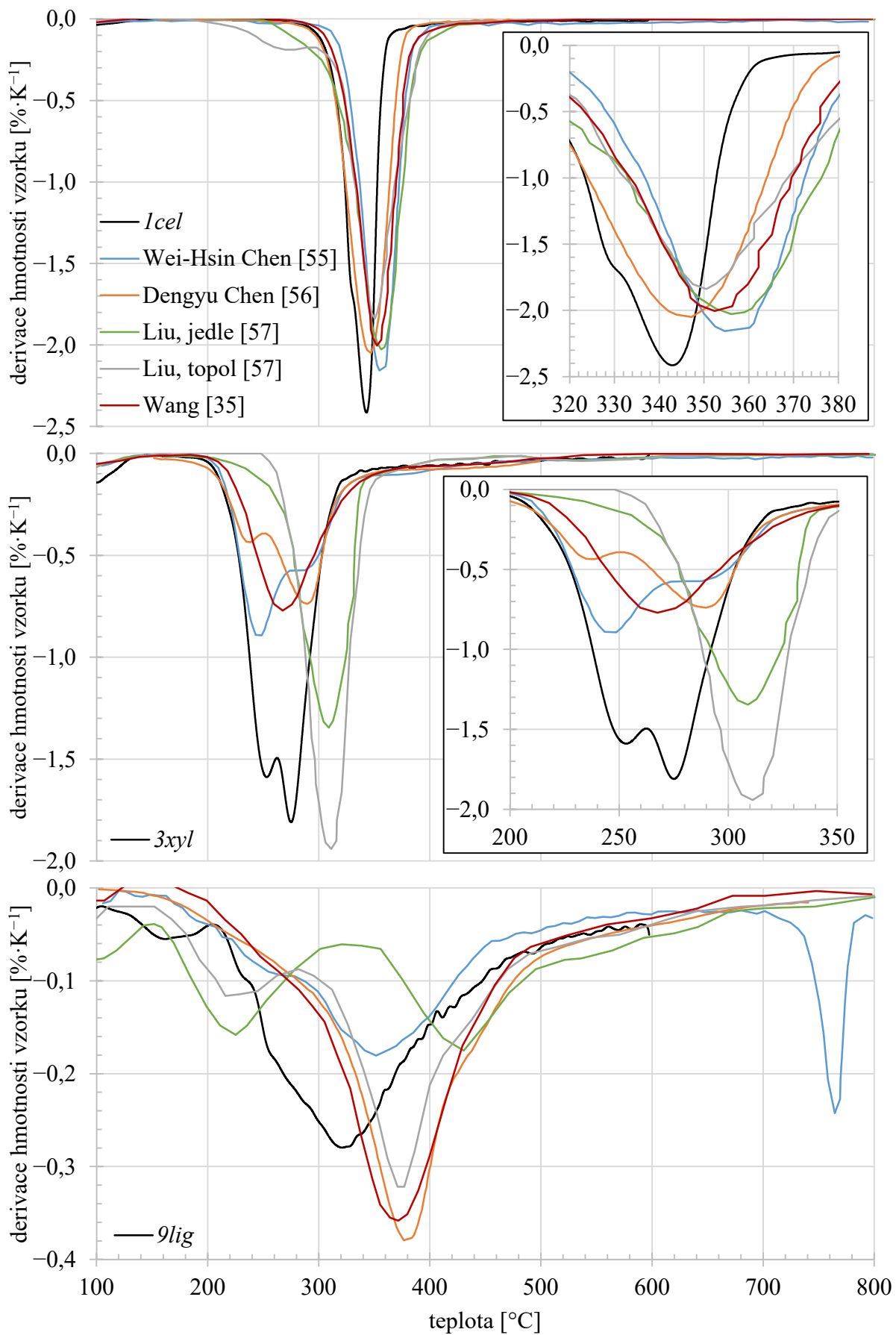
vzorek	počet		objem		# _l	# _{max}	#modus	DTG _{0,02}	DTG _{max}	DTG _{max}	
	K·min ⁻¹	#·mg ⁻¹	%	mm ³ ·mg ⁻¹							%
<i>lcel</i>	1	1,4E+11	130,1	0,0355	17,7	289	308	69	248	303	-3,5
	5	1,1E+11	100,7	0,1388	69,1	306	331	102	257	326	-3,2
	10	1,1E+11	100,0	0,2009	100,0	314	334	131	275	336	-2,8
	20	1,5E+11	139,0	0,1865	92,8	322	344	71	274	343	-2,4
<i>3xyl</i>	5	2,5E+10	55,0	0,0003	9,5	220	271	23	185	228	-0,7
	10	4,5E+10	100,0	0,0032	100,0	212	273	46	195	281	-0,7
	20	8,5E+10	189,0	0,0273	848,0	232	266	22	183	275	-1,8
<i>8man</i>	5	8,5E+10	101,9	0,0789	62,5	266	296	95	203	297	-2,7
	10	8,3E+10	100,0	0,1262	100,0	263	303	113	214	306	-2,7
	20	1,2E+11	140,7	0,1221	96,7	266	297	23	207	310	-3,3
<i>9lig</i>	5	1,6E+11	67,4	0,0165	42,6	215	306	53	126	328	-0,2
	10	2,4E+11	100,0	0,0386	100,0	188	314	23	122	343	-0,2
	20	1,5E+11	61,5	0,0510	132,0	194	322	53	<120	321	-0,3
<i>13glu</i>	5	2,5E+10	27,3	0,0003	1,3	205	261	23	177	221	-0,6
	10	9,2E+10	100,0	0,0207	100,0	188	273	69	185	303	-0,8
	20	7,8E+10	84,9	0,0202	97,8	194	266	23	189	239	-1,6
<i>17clb</i>	5	5,8E+10	74,5	0,0063	14,4	235	281	46	235	249	-1,6
	10	7,8E+10	100,0	0,0438	100,0	244	293	91	239	308	-1,5
	20	8,1E+10	104,0	0,0359	81,9	232	266	23	225	262	-2,7
<i>20dub</i>	5	1,9E+11	71,0	0,0430	56,5	245	331	59	198	329	-1,2
	10	2,7E+11	100,0	0,0762	100,0	244	334	23	209	338	-1,0
	20	1,5E+11	54,8	0,0799	104,8	232	344	51	196	339	-1,0
<i>21buk</i>	5	1,7E+11	74,2	0,0212	54,4	261	346	55	218	343	-1,2
	10	2,2E+11	100,0	0,0390	100,0	253	353	23	220	356	-1,1
	20	1,4E+11	62,6	0,0450	115,4	266	363	41	206	356	-0,9
<i>22smr</i>	5	1,4E+11	51,0	0,0192	41,4	250	351	57	205	349	-1,3
	10	2,7E+11	100,0	0,0464	100,0	200	363	23	221	361	-1,1
	20	1,5E+11	54,6	0,0524	112,8	194	363	43	201	362	-0,9
<i>23bku</i>	5	1,1E+11	73,7	0,0027	15,6	256	306	29	<120	343	-0,5
	10	1,5E+11	100,0	0,0172	100,0	223	314	57	<120	355	-0,6
	20	1,5E+11	100,2	0,0382	222,3	232	297	69	<120	292	-0,5



Obrázek 9.15. Kompletní průběh termolýzy *Icel* při třech rychlostech ohřevu.

Jiní autoři se většinou zabývají rychlostí ohřevu $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, která není v použité sestavě dosažitelná při zachování přísně lineárního ohřevu. Nevěnovali se sice emisím, nicméně lze srovnat alespoň průběhy hmotností CHL. Na obrázku 9.16 je srovnání dat této práce s ostatními autory pro identické podmínky, tj. 0 % kyslíku v atmosféře a rychlost ohřevu $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Všichni autoři použili xylan jako zástupce hemicelulózy. Je patrné, že celulóza je dostatečně jednoznačný termín, neboť její chování je velice podobné a rozklad má jeden vrchol mezi 340 a 360 °C. Xylany a ligniny se již liší značně.

McLaughlin a Belmontová [38] zvolili srovnatelnou rychlost ohřevu ($20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) i hmotnost vzorku (0,5 mg) a jako jediní měřili početní a objemové (hmotnostní) emisní faktory. Jejich početní emise částic pro celulózu a lignin jsou výrazně vyšší, pro hemicelulózu jsou srovnatelné. Nejvyšší hmotnost částic změřili u ligninu a celulózy, xylan jakožto zástupce hemicelulózy byl méně výrazný. Z jejich dat vyplývá, že značnou část hmotnosti nesou částice mimo rozsah měřený v rámci této práce ($>533 \text{ nm}$). V pozdější práci použili stejní autoři [39] vyšší hmotnosti vzorků (10 g) a uvádí zde již také průběhy emisí v závislosti na čase. Hmotnostní emise částic zde zcela odpovídá okamžiku nejrychlejšího úbytku hmotnosti, nicméně počet částic ligninu a celulózy je nejvyšší v pozdější fázi pomalé pyrolýzy tuhého zbytku. Zřetelně se tak projevil chvost částic, pozorovaný i v této práci. Celkový počet částic pro celulózu, hemicelulózu a lignin ($5,1\text{E}+10$, $2,6\text{E}+10$ a $1,2\text{E}+11 \text{ #}\cdot\text{mg}^{-1}$) je v souladu s výsledky z tabulky 9.3.



Obrázek 9.16. Srovnání DTG křivek pro (shora) celulózu, xylan a lignin pro pyrolýzu a rychlost ohřevu 20 K·min⁻¹.

10 Predikce emisí dřevin na základě známého obsahu CHL

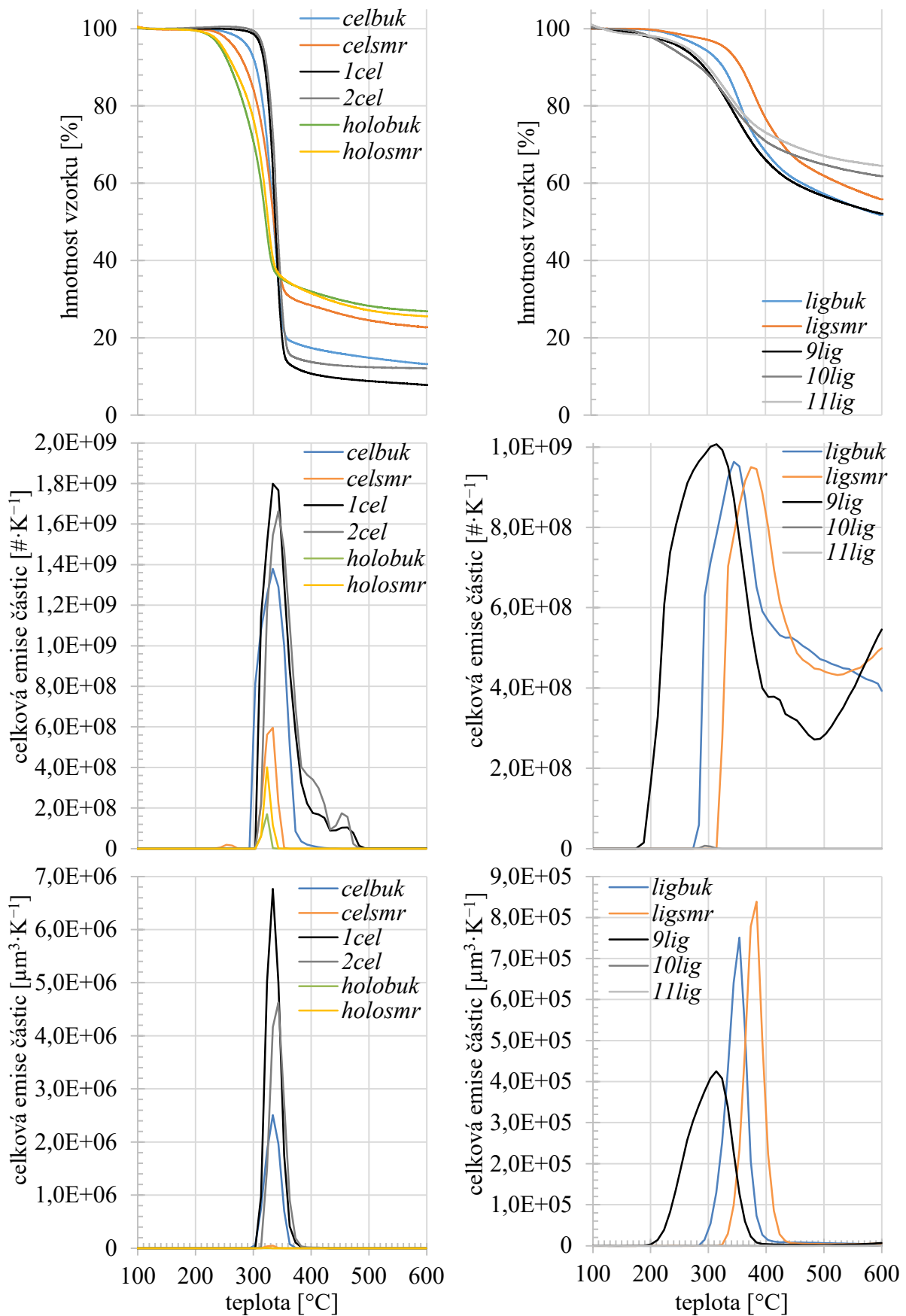
Numerických modelů pyrolýzy biomasy je celá řada a často pracují s obsahy CHL jakožto vstupními hodnotami. Tyto modely (např. Bio-CPD, bio-Flashchain či FG-DVC) jsou však značně komplexní a jejich řešení je hodno samostatné práce. Je v nich kladen důraz na sumu či průběh vznikající pevné, kapalně či plynné frakce, a tak jimi lze modelovat především hmotnostní úbytek, v budoucnu snad i objemové koncentrace. Předpokladem prvního zmíněného modelu je navíc neexistence vzájemné interakce CHL, což je snad přípustný ústupek při modelování úbytku hmotnosti, ale při studiu emisí je zanedbat nelze [35; 36; 59]. Jedním z cílů této práce je ověření hypotézy, že emise částic dřeviny lze jednoduše predikovat na základě emisí jednotlivých složek CHL dle jejich váženého průměru.

10.1 Porovnání komerčních a připravených složek

Jelikož byly v rámci stanovení obsahů CHL připraveny vzorky α -celulózy, holocelulózy a ligninu všech dřevin, bylo rozhodnuto je srovnat se vzorky komerčními. CHL připravené z *20dub* byly zahrnuty pro vysoký obsah extrahovatelných látek dubu, stejně tak *23bku* kvůli značnému množství popelovin. Postupem popsáným v kapitole 20.3 lze získat pouze holocelulózu, jež v komerčním provedení není k dispozici, narozdíl od zástupců hemicelulóz, které zase není jednoduché připravit ve zdejší laboratoři. Vliv extrahovatelných látek nebyl součástí této práce, a tak jsou zde srovnávány vzorky *21buk* a *22smr* před extrakcí.

Z obrázku 10.1 je patrné, že připravené vzorky se komerčním spíše nepodobají. Vzorky *celbuk* i *celsmr* jsou pravděpodobně znečištěny zbytky ostatních složek, což potvrzuje jednak pozvolnější počátek úbytku hmotnosti ve srovnání s komerčními vzorky a jednak také nižší intenzita rozkladu. Bídou čistoty *celsmr* potvrzuje vysoký obsah tuhého zbytku a jeho příliš nízké emise, kvůli čemuž se vlastnostmi blíží spíše holocelulóze *holosmr*, z níž byl vzorek připraven. Obě holocelulózy jsou si velmi podobné. Připravené ligniny *ligbuk* a *ligsmr* jsou vůči komerčním naopak teplotně stabilnější, což lze opět vysvětlit nedostatečnou čistotou vzorků. Vzhledem k velkému rozdílu mezi hmotností tuhého zbytku *9lig* a *11lig* jsou hodnoty pro připravené ligniny přijatelné.

Ani průběhy emisí nejsou nikterak uspokojivé. Výjimku tvoří celulóza připravená z buku (*celbuk*), jež emituje částice ve správném rozmezí teplot, a i kvantitativně se příliš neliší. Rozdíl mezi *1cel* a *2cel* je navíc značný. Stejným způsobem připravený vzorek ze smrku (*celsmr*) je výrazně slabším emitentem, zejména co se objemu částic týče. Holocelulózy (*holobuk*, *holosmr*) není s čím srovnávat, ale pozoruhodné jsou jejich minimální emise vzhledem k tomu, že by měly obsahovat emisně výraznou celulózu. Postup při získání celulózy je *21buk* \rightarrow *holobuk* \rightarrow *celbuk*, přičemž objem částic lze vyjádřit jako *21buk* \gg *holobuk* \ll *celbuk*, totéž platí v případě smrku. Jako vysvětlení se nabízí buďto katalytické reakce mezi hemicelulózou a celulózou, anebo štěpení vzájemných vazeb při louhování v NaOH [60]. Připravený lignin se sice kvantitativně i průběhem shoduje s jedním z komerčních (*9lig*), ale rozklad nastává při jiných teplotách. Obecně lze lignin získat různými postupy (*9lig* je tzv. Kraft lignin, *10lig* a *11lig* jsou „dealkaline“ a „alkaline“, *ligbuk* a *ligsmr* byly připraveny dle Klasona [27]), což má na emisní charakteristiky zásadní vliv.



Obrázek 10.1. Průběh úbytku hmotnosti (nahore), početní (uprostřed) a objemové (dole) emise vzorků celulózy, hemicelulózy (vlevo) a ligninů (vpravo) při pyrolýze a rychlosti ohřevu 10 K·min⁻¹.

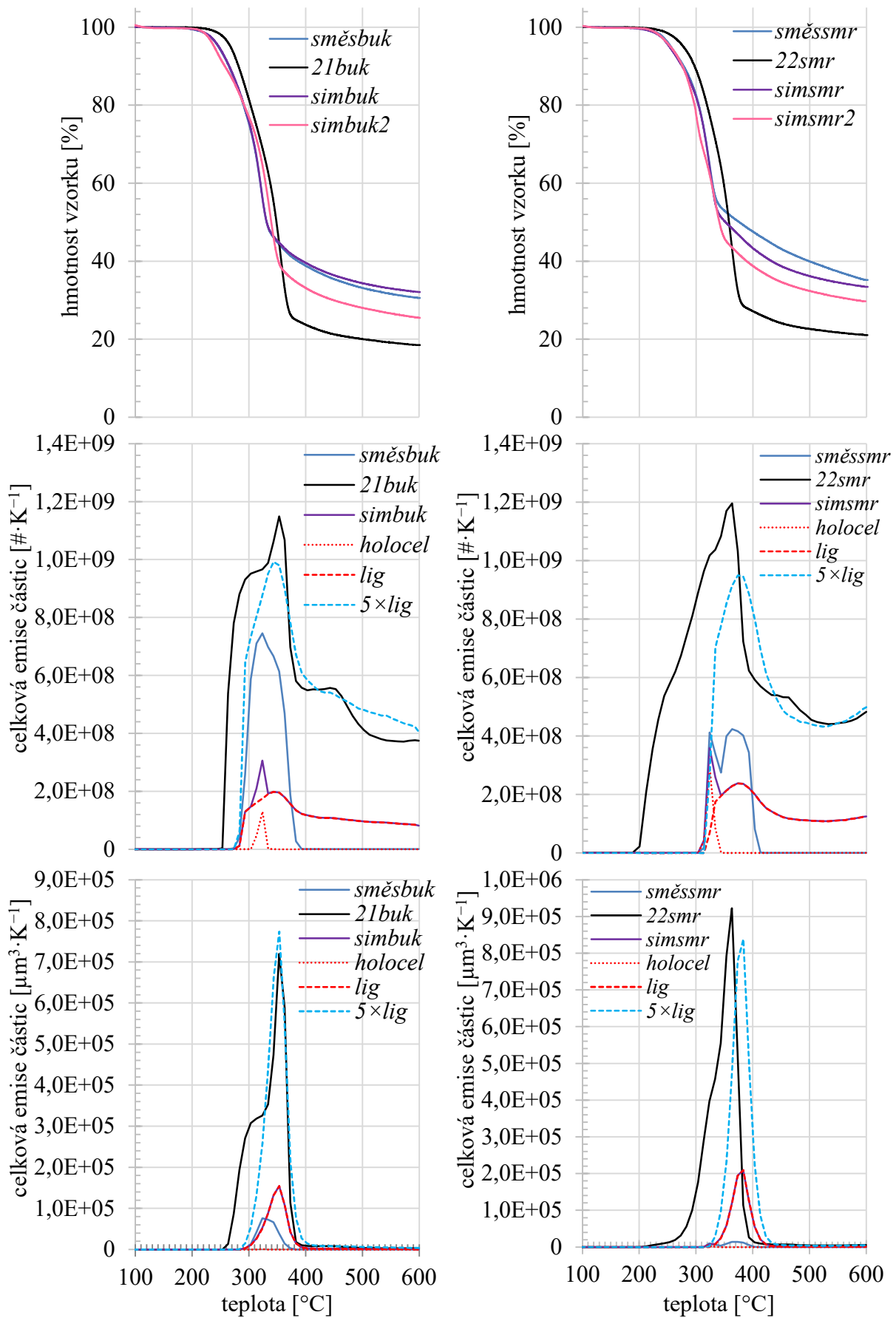
10.2 Simulované a směsné vzorky

Nejjednodušším modelem je princip superpozice, tedy součet několika emisních charakteristik, přičemž každá je vynásobena svým procentuálním podílem ve dřevě. Už z pohledu na data v tabulce 9.1 je zřejmé, že z dostupných vzorků takový model početní emise nemůže nikdy reálné vzorky dřeva předpovědět přesně, neboť nejvyšších početních emisí dosahují právě vzorky dřeva. Právě početní koncentrace bude ale zřejmě nejnáročnější odhadovat kvůli komplikovaným procesům koagulace a pozornost bude tedy upřena k emisím objemovým. Pro zjištění interakcí mezi jednotlivými složkami byla provedena pyrolýza směsi z připravené holocelulózy a ligninu dle změřeného obsahu ve dřevě buku a smrku. Vzorek *směsbuk* je tedy směsí z buku připravené holocelulózy a ligninu v poměru 79:21, *směssmr* pak ze svých složek v poměru 74:26. Extrahovatelné látky byly zanedbány. Vzorky *simbuk* a *simsmr* byly spočteny součtem křivek svých složek *holocel* a *lig* (v grafu vyznačeny červeně) v příslušném poměru.

Na obrázku 10.2 je zobrazen pokus o předpověď chování reálných vzorků dřeva pouze na základě superpozice holocelulózy a ligninu. Interakce CHL při modelování hmotnostního úbytku nejsou zdaleka tak významné, jako u emisí částic. Vzorky *směsbuk* a *simbuk* i *směssmr* a *simsmr* jsou si velice podobné a rozdíl lze pozorovat až v pozdější fázi pyrolýzy v mírně odlišném množství tuhého zbytku. Z toho lze odvodit, že na úbytek hmotnosti nemají vzájemné interakce významný vliv a každá složka směsi se v peci chová podobně, jako by se v ní nacházela samotná. Přesto se křivky simulovaných vzorků liší od těch dřevěných. Základní tvar křivek je podobný, nicméně reálné dřeviny jsou teplotně stabilnější a také mají mnohem nižší obsah tuhého podílu. Všechny připravené holocelulózy a ligniny mají tuhého zbytku více než dřeviny a jedinou složkou, jež by mohla tuto hodnotu snížit, je tedy celulóza. Proto byly nasimulovány ještě vzorky *simbuk2* (kombinace *celbuk*, *3xyl*, *ligbuk* v poměru 45:34:21) a *simsmr2* (*celsmr*, *8man*, *3xyl*, *ligbuk* v poměru 48:18:9:25, hemicelulózy byly zvoleny na základě informací z [24]). I při použití odlišných výchozích hodnot je rozdíl především v množství tuhého podílu, takže se tyto vzorky více podobají dřevinám, stále se však rozkládají příliš brzy.

Zásadním nedostatkem prosté superpozice je emisní neaktivita holocelulózy, takže prakticky veškerý objem částic v simulovaném dřevě pochází z ligninu. Podobně neslavně dopadly pokusy s kombinací *celbuk*, *3xyl* a *ligbuk*, neboť celulóza má velice výrazný peak v oblasti, kde dřevo žádný netvoří, izolovaný xylan zase emituje částice příliš brzy. Překvapivě nejvěrněji kopíruje trend emisí samostatný lignin, jsou-li jeho emise vynásobeny pětinasobně. V buku je ligninu jen 21 %, přitom emise *ligbuk* a *21buk* jsou srovnatelné. Daná situace by znamenala, že celulóza s hemicelulózou je ve dřevě natolik provázána, že se i v něm chová souhrnně jako připravená holocelulóza, tedy že emise jsou výrazně potlačeny a peak celulózy není vůbec pozorovatelný. Veškeré částice by pak pocházely z rozkladu ligninu, jehož aktivita byla zřejmě izolací snížena. Ještě před rozkladem ligninu pochází částice z hemicelulóz (anebo extrahovatelných látek), pouze xylan však pro vysvětlení nestačí. Smrk je poněkud problematictější, neboť jeho izolovaný lignin *ligsmr* produkuje částice při vyšší teplotě než samotné dřevo, navíc jeho celulóza *celsmr* je poměrně nevýrazná. Jinak zde platí stejné problémy jako u buku a žádnou kombinací komerčních ani připravených složek nelze jeho emisní průběh jednoduše popsat.

Vzorky *simbuk* a *simsmr* se překvapivě značně liší jak od reálného dřeva, z něž byly připraveny, tak také od samotných složek. V ani jednom případě se neprojevil typický ligninový chvost při teplotách nad 400 °C, ale peak holocelulózy rozeznat lze, především u smrku. Obecně tyto směsi emitovaly částice menší, to znamená větší počet, ale menší objem částic. I v takto jednoduchém případě tedy dochází k vzájemným interakcím, komplikujícím jakékoli snahy o modelování.



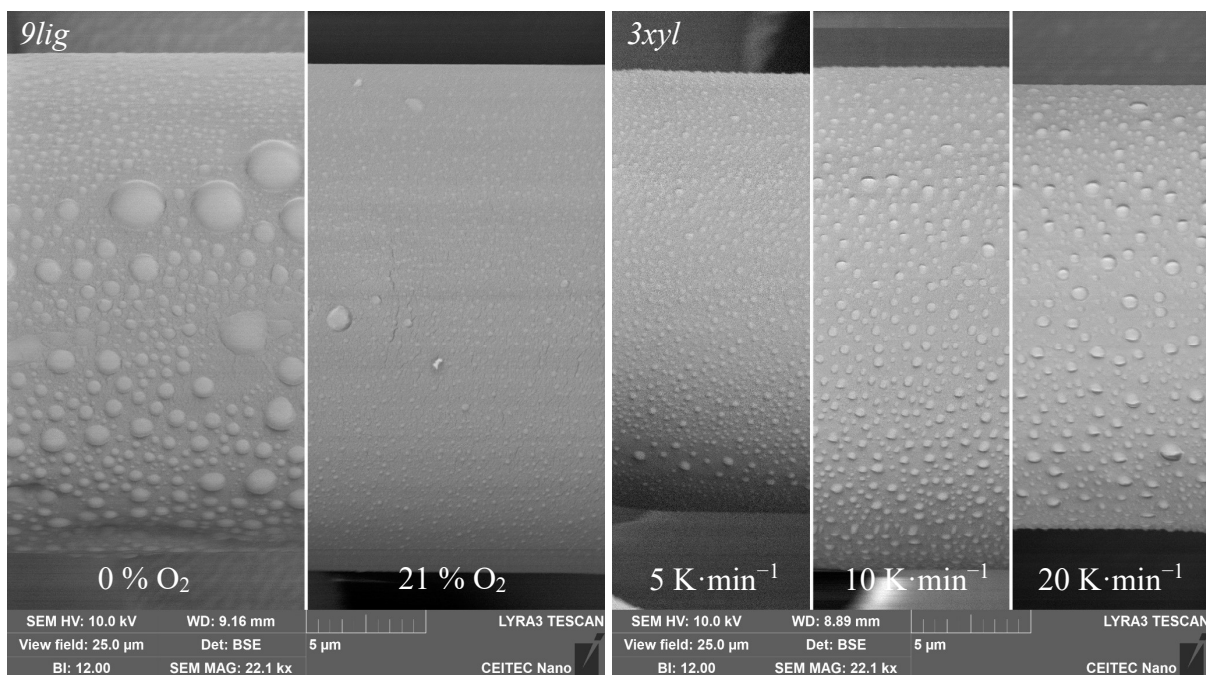
Obrázek 10.2. Průběh úbytku hmotnosti (nahore), početní (uprostřed) a objemové (dole) emise vzorků buku (vlevo) a smrku (vpravo) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

11 Morfologie částic

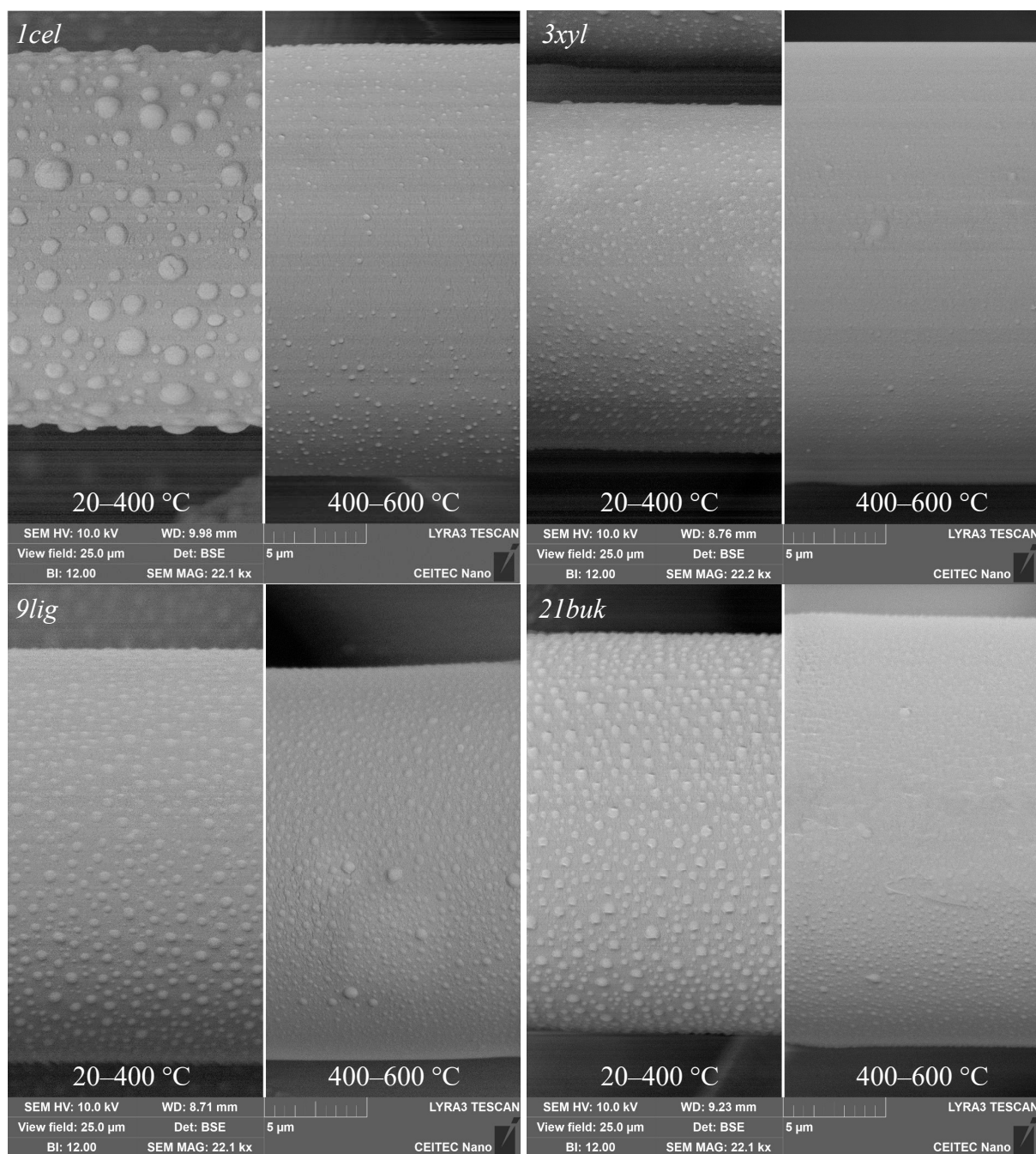
Vývoj morfologie byl sledován u vzorků *Icel*, *3xyl*, *9lig* a *21buk* při pyrolýze a standardní rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Částice z každého vzorku byly postupně odebrány na dva filtry, výměna proběhla při $400 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy u *Icel*, *9lig* a *21buk* dochází k přechodu mezi hlavní (první) fází rozkladu a následnou pomalou pyrolýzou tuhého zbytku (druhá fáze). U *3xyl* proběhla výměna filtru již při $340 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ukázalo se, že změny morfologie jako takové prakticky neexistují, neboť veškeré částice jsou pravděpodobně kapalného skupenství a na vláknech filtru tak tvoří vzájemně si podobné kapky. Jednoznačně patrná je však odlišná velikost částic v druhé fázi, což je zcela v souladu s výsledky z čítače částic (viz např. obrázek 9.6). Na obrázku 11.2 je vlevo nahoře zobrazeno jedno vlákno filtru z pyrolýzy *Icel* pro teploty $20\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$, vpravo na stejném snímku pak pro $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$, měřítko je identické a zorné pole má vždy výšku i šířku $25 \text{ } \mu\text{m}$. V první fázi mají největší kapky průměr okolo $1,5 \text{ } \mu\text{m}$, což by odpovídalo kulové částici o ekvivalentním průměru $d_V = 650 \text{ nm}$. Takových by ale v odebíraném aerosolu mělo být minimum, je tedy možné, že se více kapek spojilo v jednu. Nejmenší rozpoznatelné částice první fáze a největší částice fáze druhé mají zhruba shodnou reálnou velikost (200 nm v průměru) a odpovídají 90 nm částici. V druhé fázi však lze detekovat i částice ještě menší, s d_V pouze 40 nm . Stejný trend lze pozorovat i u ostatních vzorků. Ze zvolených čtyř má dle čítače dosahovat částic nejmenších rozměrů *3xyl*, ve druhé fázi má mít xylan navíc částic naprosté minimum, což se zcela potvrdilo. V druhé fázi mají být se svým částicovým chvostem nejvýraznějšími emitenty *9lig* a *21buk* a je to vidět i na přiložených snímcích.

Vliv kyslíku byl vyhodnocen na vzorku *9lig*, který je na jeho obsah dle výsledků měření nejcitlivější. Obrázek 11.1 vlevo zobrazuje rozdíl mezi pyrolýzou a spalováním v $21 \text{ } \%$ O_2 při rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Zde byl filtr exponován po celou dobu experimentu a drastickou redukcí objemu částic zřejmě způsobila jejich oxidace na plynné produkty. Na stejném obrázku vpravo je znázorněn vliv rychlosti ohřevu při pyrolýze *3xyl*. I zde je patrný rozdíl ve velikosti zachycených částic, ačkoli při nejrychlejších ohřevu mají částice jen asi dvakrát větší průměr.



Obrázek 11.1. Rozdíl ve velikosti částic produkovaných termolýzou *9lig* v 0 a 21 % O_2 při rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (vlevo) a pyrolýzou *3xyl* rychlostí 5, 10 a $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (vpravo).



Obrázek 11.2. Rozdíl ve velikosti částic produkovaných při různých teplotách pyrolýzou *Icel*, *3xyl*, *9lig* a *21buk* při rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

12 Závěr

I když má spalování biomasy velice dlouhou tradici, její potenciál se do současnosti ještě nepodařilo zcela využít. Tento protežovaný obnovitelný zdroj je a zřejmě vždy bude spjat s emisemi tuhých částic, které vznikají při jeho tepelném rozkladu. Kromě výběru konkrétního paliva lze emise snižovat optimalizací spalovacího procesu, čímž se myslí například rozdělení vzduchu a tím zvyšování či snižování množství kyslíku na ideální úroveň, nebo také změna geometrie spalovací komory, která zase ovlivňuje rychlost ohřevu paliva. Přesně tyto faktory a jejich vliv na spalovací proces byly studovány v rámci této práce.

Biomasou lze označit mnohé, často nepříliš vzájemně si podobné látky. Tu část biomasy, která se běžně používá pro energetické účely (tzv. lignocelulózová biomasa), ale spojuje její složení, totiž obsah celulózy, hemicelulózy, ligninu, vody a nespalitelných popelnatých látek v různém poměru. První tři jmenované složky produkují částice vždy (a teprve v přítomnosti kyslíku dochází k jejich, většinou neúplnému, dopálení na konečné produkty), ale každá při jiné teplotě a s jinou intenzitou. Logickým postupem je tedy charakterizace izolovaných složek a následné porovnání s reálným vzorkem biomasy známého složení.

Jelikož je termolýzní proces vcelku nahodilý a závislý na mnoha okolních podmínkách, bylo pro co nejopakovatelnější výsledky použito termogravimetrického analyzátoru (TGA), jež dokáže zvolené podmínky (rychlost ohřevu, složení spalovací atmosféry apod.) reprodukovat velice přesně. Navíc po celou dobu ohřevu zaznamenává také hmotnost vzorku, což poskytuje informace o fázi rozkladu. Vznikající částice byly následně vedeny do čítače částic, kde došlo ke stanovení početní distribuce v minutových intervalech. Souhrnným výstupem je tak simultánní měření úbytku hmotnosti a koncentrace částic o průměrech 18–533 nm v závislosti na teplotě při ohřevu až na 600 °C.

Hned po prvních experimentech bylo prokázáno, že vícero měření homogenního vzorku poskytuje v TGA velmi konzistentní výsledky, a to i v případě emise částic. Dále bylo vyhodnocováno chování 23 vybraných vzorků, mezi nimiž byly dva zástupci celulózy, šest hemicelulóz, tři ligniny, pět různých monosacharidů, jeden disacharid, dvě uronové kyseliny a čtyři zástupci dřevin – dubové, bukové, smrkové dřevo a také buková kůra. Všechny vzorky byly studovány při identických podmínkách, tj. při 0 % kyslíku v atmosféře a při ohřevu rychlostí 10 K·min⁻¹. Překvapivě i dvě různé celulózy identického chemického složení vykazují jisté odlišnosti, ale mnohem větší rozdíly byly pozorovány mezi hemicelulózami. Obecně nejvíce částic bylo detekováno při pyrolýze celulózy, ale například manan dosahoval skoro stejně vysokých hodnot a některé vzorky naopak neprodukovaly částice prakticky žádné. Na základě výsledků měření se tedy nedomnívám, že je vhodné jako náhradu hemicelulózy používat xylan, což je dnes běžná praxe. Snad je to přípustné z hlediska úbytku hmotnosti (i když i zde jsou rozdíly mezi hemicelulózami obrovské), ale nikoli z toho emisního. Také některý postup přípravy ligninu zásadně ovlivňuje jeho vlastnosti a způsobuje úplné potlačení emisí. Ve všech studiích by tedy mělo být důsledně popisováno, jaký vzorek byl použit.

Dále bylo studováno již jen 10 vybraných vzorků. Rychlost ohřevu byla zachována, ale hladiny kyslíku byly 7, 14 a 21 %, celulóza byla navíc podrobena testům při nadatmosférických obsazích. Při introdukci kyslíku do okolí vzorku dochází především k oxidaci, a tedy redukci vznikajících částic, ale tento efekt je pro každý vzorek zcela jiný. Již 7 % O₂ stačí ke čtyřicetinasobné redukci objemu částic z ohřevu ligninu, zatímco objem částic z celulózy se ani v 81 % O₂ nesníží pod polovinu oproti pyrolýze. Je tedy zřejmé, že určité částice odolávají oxidaci lépe a nejsou pak na obsah kyslíku tolik náchylné. Mimo to má ale kyslík vliv také na tepelnou odolnost vzorku, zpravidla posouvá rozklad k nižším teplotám a dělá jej intenzivnějším.

Pro vyhodnocení vlivu rychlosti ohřevu byly vzorky pyrolyzovány rychlostí 5 a 20 K·min⁻¹. Zde závěry nejsou tolik jednoznačné, ale obecně vedou nižší rychlosti k dřívějšímu rozkladu a nižším emisím částic, neboť se tvoří částice menších průměrů. Vyšší

rychlosti naopak vedou k velice prudkému rozkladu v krátkém časovém úseku, nicméně po normalizaci na jeden Kelvin nejsou rozdíly tak obrovské. Teplota pak navíc předbíhá chemické reakce, což se projevuje chvostem částic, jejichž produkce neustává ani při 600 °C. Při pozvolném ohřevu dochází po hlavní fázi rozkladu u většiny vzorků k naprostému útlumu emise.

U všech vzorků dřevin byl zjištěn obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu, díky čemuž mohly proběhnout pokusy o simulaci chování dřeva na základě chování jeho složek. Vzorky celulózy, holocelulózy a ligninu, získané při této analýze, se nepřekvapivě ukázaly jako příliš znečištěné ve srovnání s komerčními. Přesto je pozoruhodné, jak velké rozdíly způsobuje výchozí dřevina při zachování stejného postupu izolace. Emise holocelulózy byly téměř zanedbatelné, přitom dřevo (jakožto výchozí surovina) i celulóza (jakožto následný produkt) jsou významnými emitenty. Z těchto důvodů se simulace neukázaly jako příliš úspěšné. Dokonce bylo pozorováno vzájemné ovlivňování tvorby částic i při ohřevu dvou izolovaných složek ve stejném kelímku, úbytek hmotnosti přitom probíhal dle předpokladu. Bylo by tedy vhodné prvně provést další sadu měření s různými kombinacemi dvou či tří vzorků, vyřadit tím chemické provázání složek ve dřevě, zaměřit se čistě na vzájemné ovlivňování emisí a až následně přidat onen další faktor. Neznámou zůstává chování extraktivních látek, jež mohou tvořit i přes 10 % hmotnosti dřeva a významně tak inhibovat či stimulovat tvorbu částic.

Část práce je věnována také odběru částic pro jejich následnou vizualizaci pomocí elektronového mikroskopu. Původní záměr sledovat změny morfologie částic vznikuvších při různých teplotách se ukázal jako naivní, jelikož ve zvolené sestavě se tvoří pouze částice kapalné fáze, a tak skutečně jedinou změnou je proměnná velikost a početní koncentrace. Většina vzorků se vyznačovala minimální popelnatostí, navíc je v přístroji jen velmi malý proud vzduchu, takže anorganická část zůstává v kelímku. Přitom právě anorganická část tvoří ve spalinách kotlů částice nádherných a roztodivných tvarů. Saze nemohou vznikat díky příliš nízkým koncentracím plynných uhlovodíků. Přesto i fádni a nudné kapky dehtů dokáží vytvořit minimálně esteticky hodnotné snímky.

Tato práce je psána pohledem strojního inženýra a postrádá tedy hlubší vysvětlení probíhajících chemických reakcí a jejich kinetiky. Studium takových dějů však není v možnostech mých, ani Energetického ústavu, mimo jiné kvůli absenci přístrojového vybavení. Ústav však disponuje hmotnostním spektrometrem, který by v kombinaci s TGA mohl přinést informace o složení a množství vznikajících plynů či dokonce i těkavých organických složek. Je ovšem otázkou, zda by 1 mg vzorku stačil pro výsledky dostatečné přesnosti. Nepatrná hmotnost taktéž omezuje odběr částic (dehtů) k dalším analýzám chemického složení, např. infračervenou spektroskopií. Velice zajímavé poznatky o volatilitě a odolnosti vůči oxidaci by pak přineslo opětovné umístění většího množství zachycených dehtů do TGA.

13 Bibliografie

- [1] KULKARNI, Pramod, Paul BARON a Klaus WILLEKE, ed. *Aerosol measurement: Principles, Techniques, and Applications*. 3rd. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-38741-2.
- [2] TOMASI, Claudio, Sandro FUZZI a Alexander KOKHANOVSKY, ed. *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. ISBN 978-3-527-33645-6.
- [3] NZIHOU, Ange, ed. *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste and Related By-products*. 1st ed. Cham: Springer, 2020. ISBN 978-3-030-35019-2.
- [4] *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2021* [online]. 1. vydání. Praha: ČHMÚ, 2022 [cit. 2022-11-24]. ISBN 978-80-7653-009-6. Dostupné z: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/21groc/gr21cz/UKO_rocenka_2021_komplet.pdf
- [5] *Spotřeba paliv a energií v domácnostech – ENERGO2021* [online]. 1. Praha: Český statistický úřad, 2022 [cit. 2024-01-11]. ISBN 978-80-250-3280-0. Dostupné z: <https://www.czso.cz/documents/10180/196217611/15018922.pdf/0ea35dae-ab5f-42f7-b7ef-2819a7ffa025?version=1.3>
- [6] *Obnovitelné zdroje energie v roce 2021* [online]. 1. vyd. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR, 2022 [cit. 2022-11-24]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/obnovitelne-zdroje-energie/2022/11/Obnovitelne-zdroje-energie-2021.pdf>
- [7] VAN LOO, Sjaak a Jaap KOPPEJAN, ed. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. 1st ed. Londýn: Earthscan, 2008. ISBN 978-1-84407-249-1.
- [8] WIEDENSOHLER, Alfred. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*. 1988, **19**(3), 387-389. ISSN 00218502. Dostupné z: doi:10.1016/0021-8502(88)90278-9
- [9] COLBECK, Ian a Mihalis LAZARIDIS, ed. *Aerosol Science: Technology and Applications*. 1st ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2014. ISBN 978-1-119-97792-6.
- [10] ROGERS, Kara, ed. *The respiratory system: The human body*. První. New York: Britannica Educational Publishing in association with Rosen Educational Services, LLC, 2011. ISBN 978-1-61530-147-8.
- [11] LADOU, Joseph a Robert HARRISON, ed. *Current occupational & environmental medicine*. 5th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2014. ISBN 978-0-07-180816-3.
- [12] RUIZ VILLARREAL, Mariana. Respiratory system complete en.svg. In: *Commons.wikimedia.org* [online]. 2007 [cit. 2020-08-26]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Respiratory_system_complete_en.svg?uselang=cs
- [13] TREUTING, Piper, Suzanne DINTZIS, Charles FREVERT, H. LIGGITT a Kathleen MONTINE. *Comparative anatomy and histology: a mouse and human atlas*. 1st ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2012. ISBN 978-0-12-381361-9.
- [14] WANG, Chiu-sen. *Inhaled Particles*. 1st ed. London: Elsevier Academic Press, 2005. ISBN 0-12-088579-4.

- [15] ČSN ISO 7708. ČSN ISO 7708 (835004) Kvalita ovzduší - Definice velikostních frakcí částic pro odběr vzorků k hodnocení zdravotních rizik. 1. Praha: Český normalizační institut, 1997.
- [16] ROM, William a Steven MARKOWITZ. *Environmental and occupational medicine*. 4th ed. Philadelphia: Wolters Kluwer/Lippincott Williams & Wilkins, 2007. ISBN 978-0-7817-6299-1.
- [17] CARVALHO, Thiago, Jay PETERS a Robert WILLIAMS III. Influence of particle size on regional lung deposition – What evidence is there?. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 2011, **406**(1-2), 1-10 [cit. 2020-08-31]. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2010.12.040
- [18] Multiple-Path Particle Dosimetry Model (MPPD v 3.04). In: *Applied Research Associates, Inc.* [online]. Albuquerque, New Mexico: Applied Research Associates [cit. 2020-09-22]. Dostupné z: <https://www.ara.com/products/multiple-path-particle-dosimetry-model-mppd-v-304>
- [19] GEHR, Peter, Christian MÜHLFELD, Barbara ROTHEN-RUTISHAUSER a Fabian BLANK, ed. *Particle-Lung Interactions*. 2nd ed. New York: Informa Healthcare, 2010. ISBN 978-1-4200-7256-3.
- [20] TSUDA, Akira a Peter GEHR, ed. *Nanoparticles in the Lung : Environmental Exposure and Drug Delivery*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. ISBN 978-1-4398-9280-0.
- [21] GIECHASKIEL, Barouch, Matti MARICQ, Leonidas NTZIACHRISTOS, Christos DARDIOTIS, Xiaoliang WANG, Harald AXMANN, Alexander BERGMANN a Wolfgang SCHINDLER. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. *Journal of Aerosol Science* [online]. 2014, **67**, 48-86 [cit. 2021-05-20]. ISSN 00218502. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaerosci.2013.09.003
- [22] LESKINEN, Jani, Mika IHALAINEN, Tiina TORVELA et al. Effective Density and Morphology of Particles Emitted from Small-Scale Combustion of Various Wood Fuels. *Environmental Science & Technology* [online]. 2014, **48**(22), 13298-13306 [cit. 2021-04-12]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es502214a
- [23] ČSN EN 13284-1 (834617) *Stacionární zdroje emisí - Stanovení nízkých hmotnostních koncentrací prachu - Část 1: Manuální gravimetrická metoda*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
- [24] ROWELL, Roger M., ed. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2013. ISBN 978-1-4398-5381-8.
- [25] SINGH, Ashok, Reginald MASTO, Bodhisatwa HAZRA, Joan ESTERLE a Pradeep SINGH. *Ash from Coal and Biomass Combustion*. 1st ed. Cham: Springer, 2020. ISBN 978-3-030-56980-8.
- [26] JANKOVSKÝ, Miroslav, Ludmila STASZKOVÁ a Jaromír LACHMAN. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita, 1999. ISBN 80-213-0559-2.
- [27] WANG, Shurong a Zhongyang LUO. *Pyrolysis of Biomass*. 1. Berlin: de Gruyter, 2017. ISBN 978-3-11-037457-5.
- [28] ČSN EN ISO 18134-1 (838220) *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [29] QUAN, Cui, Ningbo GAO a Qingbin SONG. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, **121**, 84-92. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2016.07.005

- [30] BELGACEM, Naceur a Antonio PIZZI, ed. *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment*. 1st ed. Hoboken a Salem: John Wiley & Sons a Scrivener Publishing, 2016. ISBN 978-1-118-77352-9.
- [31] TORVELA, T., J. TISSARI, O. SIPPULA, T. KAIVOSOJA, J. LESKINEN, A. VIRÉN, A. LÄHDE a J. JOKINIEMI. Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles. *Atmospheric Environment* [online]. 2014, **87**, 65-76 [cit. 2021-07-07]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2014.01.028
- [32] LIGHTY, Joann, John VERANTH a Adel SAROFIM. Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2011, **50**(9), 1565-1618 [cit. 2024-01-31]. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10473289.2000.10464197
- [33] RICHTER, H a J.B HOWARD. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2000, **26**(4-6), 565-608 [cit. 2024-02-21]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/S0360-1285(00)00009-5
- [34] NAIDU, Darrel, Shanganyane HLANGOTHI a Maya JOHN. Bio-based products from xylan: A review. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2018, **179**, 28-41 [cit. 2024-02-09]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2017.09.064
- [35] LIU, Qian, Zhaoping ZHONG, Shurong WANG a Zhongyang LUO. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2011, **90**(2), 213-218 [cit. 2024-01-31]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2010.12.009
- [36] WANG, Shurong, Xiujian GUO, Kaige WANG a Zhongyang LUO. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2011, **91**(1), 183-189 [cit. 2024-01-31]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2011.02.006
- [37] CHEN, Chunxiang, Yuting HUANG, Shengxiong YANG, Songheng QIN a Feng CHEN. Effect of oxygen enriched atmospheres on combustion of bagasse, coal and theirs blends by thermogravimetric analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2020, **8**(5) [cit. 2024-02-09]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104398
- [38] MCLAUGHLIN, Luke a Erica BELMONT. Size-resolved aerosol emissions from lignocellulosic biomass and biomass constituent pyrolysis under variable dilution temperatures. *Journal of Aerosol Science* [online]. 2021, **151** [cit. 2021-06-22]. ISSN 00218502. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaerosci.2020.105679
- [39] MCLAUGHLIN, Luke a Erica BELMONT. Primary aerosol emissions from lignocellulosic biomass and major constituents under well-defined pyrolysis conditions. *Journal of Aerosol Science* [online]. 2022, **166** [cit. 2024-01-18]. ISSN 00218502. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaerosci.2022.106067
- [40] MARYANDYSHEV, P., E. POPOVA, A. CHERNOV et al. Thermal decomposition and combustion of biofuels. *Solid Fuel Chemistry* [online]. 2017, **51**(6), 370-378 [cit. 2021-04-12]. ISSN 0361-5219. Dostupné z: doi:10.3103/S0361521917060052
- [41] HATA, Mitsuhiko, Jiraporn CHOMANEE, Thunyapat THONGYEN, Linfa BAO, Surajit TEKASAKUL, Perapong TEKASAKUL, Yoshio OTANI a Masami FURUUCHI. Characteristics of nanoparticles emitted from burning of biomass fuels. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2014, **26**(9), 1913-1920 [cit. 2021-04-12]. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:10.1016/j.jes.2014.07.005

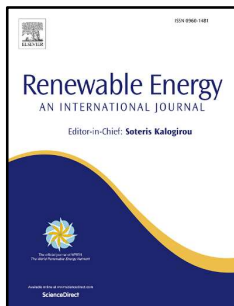
- [42] JEGUIRIM, Mejdí, Sophie DORGE a Gwenaëlle TROUVÉ. Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: Arundo donax and Miscanthus giganteus. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(2), 788-793 [cit. 2021-04-12]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2009.05.063
- [43] LUO, S.Y., B. XIAO, Z.Q. HU, S.M. LIU a Y.W. GUAN. Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel. *Energy* [online]. 2009, **34**(11), 1880-1884 [cit. 2024-02-09]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2009.07.036
- [44] SILVA, João, Senhorinha TEIXEIRA a José TEIXEIRA. A Review of Biomass Thermal Analysis, Kinetics and Product Distribution for Combustion Modeling: From the Micro to Macro Perspective. *Energies* [online]. 2023, **16**(18) [cit. 2024-02-13]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en16186705
- [45] SHENG, Chandong a J.L.T. AZEVEDO. Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. *Proceedings of the Combustion Institute* [online]. 2002, **29**(1), 407-414 [cit. 2024-01-18]. ISSN 15407489. Dostupné z: doi:10.1016/S1540-7489(02)80054-2
- [46] ŠNAJDÁREK, Ladislav, Radomír CHÝLEK a Jiří POSPÍŠIL. Slow thermal decomposition of lignocelluloses compared to numerical model: Fine particle emission, gaseous products analysis. *Energy* [online]. 2022, **261** [cit. 2024-01-18]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2022.125268
- [47] LI, Weijun, Longyi SHAO, Daizhou ZHANG et al. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2016, **112**, 1330-1349 [cit. 2024-02-19]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2015.04.050
- [48] CHAMBON, Clementine, Meng CHEN, Paul FENNELL a Jason HALLETT. Efficient Fractionation of Lignin- and Ash-Rich Agricultural Residues Following Treatment With a Low-Cost Protic Ionic Liquid. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2019, **7** [cit. 2024-01-19]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2019.00246
- [49] FENGEL, Dietrich a Dietger GROSSER. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern. *Holz als Roh- und Werkstoff* [online]. 1975, **33**(1), 32-34 [cit. 2024-01-28]. ISSN 0018-3768. Dostupné z: doi:10.1007/BF02612913
- [50] ČABALOVÁ, Iveta, Michal BÉLIK, Viera KUČEROVÁ a Tereza JURČYKOVÁ. Chemical and Morphological Composition of Norway Spruce Wood (*Picea abies*, L.) in the Dependence of Its Storage. *Polymers* [online]. 2021, **13**(10) [cit. 2024-01-28]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13101619
- [51] ČABALOVÁ, Iveta, František KAČÍK, Rastislav LAGAŇA, Eva VÝBOHOVÁ, Tatiana BUBENÍKOVÁ, Ingrid ČAŇOVÁ a Jaroslav ĎURKOVÍČ. Effect of Thermal Treatment on the Chemical, Physical, and Mechanical Properties of Pedunculate Oak (*Quercus robur* L.) Wood. *BioResources* [online]. 2017, **13**(1), 157-170 [cit. 2024-01-28]. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.13.1.157-170
- [52] GHAVIDEL, Amir, Tamás HOFMANN, Miklós BAK, Ion SANDU a Viorica VASILACHE. Comparative archaeometric characterization of recent and historical oak (*Quercus* spp.) wood. *Wood Science and Technology* [online]. 2020, **54**(5), 1121-1137 [cit. 2024-01-28]. ISSN 0043-7719. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-020-01202-4
- [53] GOLDSTEIN, Joseph, Dale NEWBURY, Joseph MICHAEL, Nicholas RITCHIE, John SCOTT a David JOY. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Fourth edition. New York: Springer, 2018. ISBN 978-1-4939-6674-5.

- [54] Nanorespirátor SPURTEX® V100 FFP2 NR CE. In: *SPUR a.s.* [online]. [cit. 2024-02-14]. Dostupné z: <https://eshop.spur.cz/nanorespirator-spurtex-v100-ffp2-nr/>
- [55] TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. *Popis produktu L0045 Lignin (Dealkaline)* [online]. In: . [cit. 2023-11-29]. Dostupné z: <https://www.tcichemicals.com/VN/en/p/L0045>
- [56] CHEN, Wei-Hsin, Chao-Wen WANG, Hwai ONG, Pau SHOW a Tzu-Hsien HSIEH. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel* [online]. 2019, **258** [cit. 2024-02-20]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2019.116168
- [57] CHEN, Dengyu, Kehui CEN, Xiaozhuang ZHUANG, Ziyu GAN, Jianbin ZHOU, Yimeng ZHANG a Hong ZHANG. Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. *Combustion and Flame* [online]. 2022, **242** [cit. 2024-02-20]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/j.combustflame.2022.112142
- [58] LIU, Qian, Shurong WANG, Kaige WANG, Zhongyang LUO a Kefa CEN. Pyrolysis of wood species based on the compositional analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2009, **26(2)**, 548-553 [cit. 2024-02-20]. ISSN 0256-1115. Dostupné z: doi:10.1007/s11814-009-0093-y
- [59] CHÝLEK, Radomír. *Numerický model formování aerosolů v průběhu spalování biomasy* [online]. Brno, 2023 [cit. 2024-01-31]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=260391. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [60] NAIDJONOKA, Polina, Monica HERNANDEZ, Gunnar PÅLSSON, Frank HEINRICH, Henrik STÅLBRAND a Tommy NYLANDER. On the interaction of softwood hemicellulose with cellulose surfaces in relation to molecular structure and physicochemical properties of hemicellulose. *Soft Matter* [online]. 2020, **16(30)**, 7063-7076 [cit. 2024-01-31]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/D0SM00264J
- [61] ČSN EN ISO 18134-3 (838220) *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 3: Obsah vody v analytickém vzorku pro obecný rozbor*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [62] ČSN EN ISO 18122 (838210) *Tuhá biopaliva - Stanovení popela*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2023.
- [63] ČSN EN ISO 18123 (838222) *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [64] ČSN EN ISO 18125 (838214) *Tuhá biopaliva - Stanovení spalného tepla a výhřevnosti*. 1. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2019.
- [65] *ASTM D1107-21 Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood*. 1. West Conshohocken: ASTM International, 2021.
- [66] *ASTM D1106-21 Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood*. 1. West Conshohocken: ASTM International, 2021.

14 Seznam publikací autora

Publikace vztahující se k tématu práce

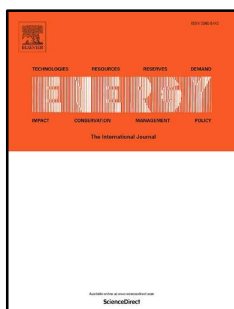
Fine combustion particles released during combustion of unit mass of beechwood



SITEK, Tomáš; POSPÍŠIL, Jiří; POLÁČIK, Ján; ŠPILÁČEK, Michal a VARBANOV, Petar
Renewable Energy. 2019, ISSN 09601481
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.089>

Q1; Impact Factor: 6,3; CiteScore 11,2 (2019)
Q1; Impact Factor: 8,7; CiteScore 16,1 (2022)
Počet citací k únoru 2024: 13 (WoS), 19 (Google Scholar)

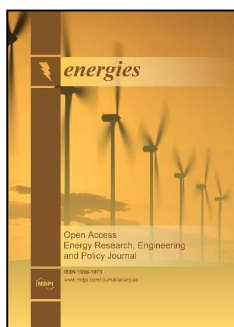
Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles



SITEK, Tomáš; POSPÍŠIL, Jiří; POLÁČIK, Ján a CHÝLEK, Radomír
Energy. 2021, ISSN 03605442
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121609>

Q1; Impact Factor: 8,9; CiteScore 13,4 (2021)
Q1; Impact Factor: 8,9; CiteScore 14,9 (2022)
Počet citací k únoru 2024: 7 (WoS), 12 (Google Scholar)

Particulate Matter Produced by Micro-Scale Biomass Combustion in an Oxygen-Lean Atmosphere

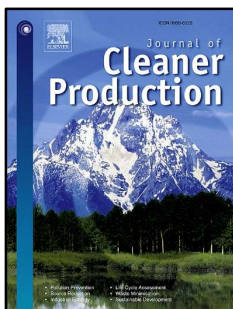


POLÁČIK, Jan; ŠNAJDÁREK, Ladislav; ŠPILÁČEK, Michal; POSPÍŠIL, Jiří a SITEK, Tomáš
Energies. 2018, ISSN 1996-1073
<https://doi.org/10.3390/en11123359>

Q3; Impact Factor: 2,7; CiteScore 3,3 (2018)
Q3; Impact Factor: 3,2; CiteScore 5,5 (2022)
Počet citací k únoru 2024: 8 (WoS), 9 (Google Scholar)

Ostatní publikace autora

Emission of fine particles from residential combustion of wood: Comparison of automatic boiler, manual log feed stove and thermogravimetric analysis



POLÁČIK, Ján; SITEK, Tomáš; POSPÍŠIL, Jiří; ŠNAJDÁREK, Ladislav a LISÝ, Martin

Journal of Cleaner Production. 2021, ISSN 09596526

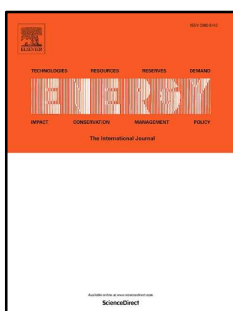
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123664>

Q1; Impact Factor: 11,1; CiteScore 15,8 (2021)

Q1; Impact Factor: 11,1; CiteScore 18,5 (2022)

Počet citací k únoru 2024: 10 (WoS), 21 (Google Scholar)

Sewage sludge and wood sawdust co-firing: Gaseous emissions and particulate matter size distribution



ELBL, Patrik; SITEK, Tomáš; LACHMAN, Jakub; LISÝ, Martin; BALÁŠ, Marek et al.

Energy. 2022, ISSN 03605442

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124680>

Q1; Impact Factor: 8,9; CiteScore 14,9 (2022)

Počet citací k únoru 2024: 7 (WoS), 7 (Google Scholar)

The Bulk Density and Cohesion of Submicron Particles Emitted by a Residential Boiler When Burning Solid Fuels



GREGOROVIČOVÁ, EVA; POSPÍŠIL, Jiří a SITEK, Tomáš

Fire. 2023, ISSN 2571-6255

<https://doi.org/10.3390/fire6110445>

Q1; Impact Factor: 3,2; CiteScore 3,5 (2022)

Počet citací k únoru 2024: 0 (WoS), 0 (Google Scholar)

15 Seznam použitých zkratk

zkratka	význam
APS	aerodynamický třídič částic (A erodynamic P article S izer)
BSE	zpětně odražené elektrony (B ackscattered E lectrons)
CHL	celulóza, hemicelulóza a lignin
CPC	kondenzační čítač částic (C ondensation P article C ounter)
DMA	diferenciální třídič pohyblivosti částic (D ifferential M obility A nalyzer)
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie (D ifferential S canning C alorimetry)
DTG	derivace úbytku hmotnosti
ELPI	elektrický nízkotlaký impaktor (E lectrical L ow P ressure I mpactor)
MPPD	M ultiple- P ath P article D osimetry M odel
NTP	normální teplota a tlak, 20 °C a 101 325 Pa
OPC	optický čítač částic (O ptical P article C ounter)
PM _X	částice o průměru menší než X nm (P articulate M atter)
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (S canning E lectron M icroscope)
SMPS	skenující spektrometr mobility částic (S canning M obility P article S izer)
SNR	poměr signálu a šumu (S ignal-to- N oise R atio)
STP	standardní teplota a tlak, 0 °C a 100 000 Pa
TEOM	metoda oscilačních mikrovah (T apered E lement O scillating M icrobalance)
TGA	t ermogravimetrický a nalyzátor
# ₁	teplota první emise částic
# _{max}	teplota maximální emise částic
DTG _{0,02}	teplota počátku rozkladu
DTG _{max}	teplota či intenzita nejprudšího rozkladu

16 Seznam použitých symbolů

symbol	jednotka	význam
B	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$	mechanická mobilita částice
C	–	počet impulzů zaznamenaných za čas
C_c	–	Cunninghamův korekční faktor
C_d	–	činitel aerodynamického odporu
C_d	–	činitel aerodynamického odporu
CMD	m	střední početní průměr
CMD_0	m	počáteční střední početní průměr
d	m	charakteristický rozměr
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	difuzní koeficient
\bar{d}	m	aritmetický průměr částice
d_a	m	ekvivalentní aerodynamický průměr
d_g	m	geometrický průměr částice
d_i	m	střed příslušného intervalu
dm	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	hmotnostní koncentrace částic
d_m	m	ekvivalentní hmotnostní průměr
dN	$\# \cdot \text{m}^{-3}$	početní koncentrace částic
dN/dD_p	$\# \cdot \text{m}^{-3}$	lineárně znormalizovaná početní koncentrace částic
$dN/d\log D_p$	$\# \cdot \text{m}^{-3}$	logaritmicky znormalizovaná početní koncentrace částic
D_p	m	průměr částice
$D_{p,l}$	m	dolní mez intervalu
$D_{p,u}$	m	horní mez intervalu
dS	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	povrchová koncentrace částic
d_s	m	Stokesův průměr
dV	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	objemová koncentrace částic
d_v	m	ekvivalentní objemový průměr částice
d_v	m	ekvivalentní objemový průměr
e	C	velikost elementárního náboje, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C
E	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	intenzita elektrického pole
E	–	procento vdechovatelných částic
F_e	N	elektrostatická síla
F_G	N	tíhová síla
F_o	N	odporová síla
g	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	tíhové zrychlení
h_n	m	výška nádoby či místnosti
k	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmannova konstanta, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J · K ⁻¹
K	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	koeficient koagulace
Kn	–	Knudsenovo číslo
M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	molární hmotnost
m_p	kg	hmotnost částice
N	–	celkový počet diskrétních intervalů
n	–	počet elementárních nábojů na částici
$N(t)$	$\# \cdot \text{m}^{-3}$	početní koncentrace částic v čase t
N_0	$\# \cdot \text{m}^{-3}$	počáteční početní koncentrace částic
n_i	–	počet částic o průměru d_i
n_p	–	pórovitost
p	Pa	tlak
Re	–	Reynoldsovo číslo
Re_p	–	Reynoldsovo číslo pro částici

R_u	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	univerzální plynová konstanta, $R_u = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
S	m^2	průmět tělesa v rovině kolmé ke směru proudění
S_R	–	poměr nasycení
t	s	čas
T	K	termodynamická teplota
$t_{1/2}$	s	poločas úbytku
V	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	objemový průtok plynu
v	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	rychlost proudění
v_e	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	konečná (ustálená) rychlost částice v elektrickém poli
V_p	m^{-3}	objem částice
v_s	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	sedimentační rychlost
x_{skv}	m	střední kvadratická vzdálenost
Z	$\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	elektrická mobilita částice
α, β, γ	–	experimentálně zjištěné hodnoty pro výpočet C_c
η	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamická viskozita
λ	m	střední volná dráha
ν	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	kinematická viskozita
P	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	hustota tekutiny
ρ_0	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	hustota ekvivalentní částice
ρ_g	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	hustota okolní tekutiny
ρ_p	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	hustota částice
ρ_V	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	zdánlivá hustota reálné částice (také objemová hmotnost)
σ	–	standardní odchylka
σ_g	–	standardní odchylka geometrického průměru
σ_k	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	povrchové napětí kapaliny
τ	s	relaxační čas
φ_d	–	dynamický tvarový faktor

Hrubý rozbor:

M	–	obsah vody
A	–	obsah popela
V	–	obsah prchavé hořlaviny
$C_{,fix}$	–	obsah neprchavé hořlaviny (fixního uhlíku)
HHV	$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	spalné teplo (higher heating value)
X_{ad}	–	v surovém stavu
X_d	–	v bezvodém stavu (v sušině)
X_{daf}	–	v hořlavině

17 Seznam obrázků

Obrázek 2.1. Příklad aerosolových částic ze spalování biomasy.....	9
Obrázek 2.2. Příklad početní distribuce aerosolu.	10
Obrázek 2.3. Příklad lineárně normalizované početní distribuce aerosolu.....	11
Obrázek 2.4. Příklad početní distribuce aerosolu v logaritmickém zobrazení.	11
Obrázek 2.5. Příklad logaritmicky normalizované početní distribuce aerosolu.	12
Obrázek 2.6. Příklad distribuce aerosolu dle počtu, povrchu a objemu.	13
Obrázek 2.7. Ekvivalentní průměry tří různých částic o $D_p = 10 \mu\text{m}$	19
Obrázek 3.1. Dýchací soustava člověka (vlevo, upraveno) [12] a detail průdušinky a plicního váčku (vpravo, upraveno) [13].	21
Obrázek 3.2. MPPD model pro depozici částic v dýchací soustavě člověka [18].	24
Obrázek 3.3. Modelový příklad depozice částic vzdušného aerosolu v dýchací soustavě člověka.	25
Obrázek 5.1. Rozklad celulózy, hemicelulózy (xylanu) a ligninu při ohřevu rychlostí $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ [29].	31
Obrázek 5.2. Rozklad celulózy při různých rychlostech ohřevu [29].	31
Obrázek 7.1. Schéma měřicí sestavy.	35
Obrázek 8.1. Celková emise částic při pyrolýze <i>Icel</i> pro různé hmotnosti vzorku.	41
Obrázek 8.2. Celková emise částic při pyrolýze <i>Icel</i> , 10 identických experimentů, 18–533 nm.	42
Obrázek 8.3. Rozšířená celková průměrná distribuce částic za celý experiment.	43
Obrázek 8.4. Odhad změny distribuce v čase -10 a $+10$ sekund.	45
Obrázek 8.5. Teoretické ztráty gravitačním a difuzním usazováním v odběrné trubici.	45
Obrázek 8.6. Polykarbonátová membrána zanesená pyrolýzou <i>Icel</i> s velikostí pórů 400 nm pod sklonem 30° (vlevo) a 800 nm bez sklonu (vpravo), pokoveny 4 nm Au.	46
Obrázek 8.7. Filtr ze skleněných vláken (vlevo, pokoven 18 nm Au) a filtrační vrstva respirátoru FFP2 (vpravo, 10 nm Au), oba zaneseny pyrolýzou <i>Icel</i>	47
Obrázek 8.8. Řídká (vlevo) a hustá (vpravo) netkaná textilie respirátoru FFP2, obě pokoveny 10 nm Au a zaneseny pyrolýzou <i>Icel</i>	48
Obrázek 9.1. Schéma měření hlavní sady vzorků.	50
Obrázek 9.2. Úbytek hmotnosti vzorků <i>Icel-11lig</i> (nahore) a <i>12xlz-23bku</i> (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	53
Obrázek 9.3. Derivace úbytku hmotnosti vzorků <i>Icel-11lig</i> (nahore) a <i>12xlz-23bku</i> (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	54
Obrázek 9.4. Celková početní emise částic vzorků <i>Icel-11lig</i> (nahore) a <i>12xlz-23bku</i> (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	55
Obrázek 9.5. Celková objemová emise částic vzorků <i>Icel-11lig</i> (nahore) a <i>12xlz-23bku</i> (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	56
Obrázek 9.6. Modus početní koncentrace vzorků <i>Icel-11lig</i> (nahore) a <i>12xlz-23bku</i> (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	57
Obrázek 9.7. Celková početní distribuce částic vzorků <i>Icel-11lig</i> (nahore) a <i>12xlz-23bku</i> (dole) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	58
Obrázek 9.8. Kompletní průběh pyrolýzy vzorků <i>3xyl</i> , <i>9lig</i> a <i>20dub</i>	60
Obrázek 9.9. Průběh hmotnosti vzorků <i>Icel</i> (nahore) s příslušnými rychlostmi úbytku hmotnosti (dole) pro 7 hladin kyslíku ve spalovací atmosféře.	62
Obrázek 9.10. Průběh hmotnosti vzorků <i>9lig</i> a <i>21buk</i> (vlevo) s příslušnými rychlostmi úbytku hmotnosti (vpravo) pro 4 hladiny kyslíku ve spalovací atmosféře. ...	63
Obrázek 9.11. Průběh početní (vlevo) a objemové (vpravo) emise vzorků <i>Icel</i> , <i>9lig</i> a <i>21buk</i> pro 4 hladiny kyslíku ve spalovací atmosféře.	64

Obrázek 9.12. Kompletní průběh termolýzy <i>Icel</i> ve třech hladinách kyslíku.....	66
Obrázek 9.13. Průběh hmotnosti vzorků <i>Icel</i> , <i>9lig</i> a <i>21buk</i> (vlevo) s příslušnými rychlostmi úbytku hmotnosti (vpravo) pro různé rychlosti ohřevu.....	68
Obrázek 9.14. Průběh početní emise (vlevo) a modu (vpravo) vzorků <i>Icel</i> , <i>9lig</i> a <i>21buk</i> pro různé rychlosti ohřevu.....	69
Obrázek 9.15. Kompletní průběh termolýzy <i>Icel</i> při třech rychlostech ohřevu.....	71
Obrázek 9.16. Srovnání DTG křivek pro (shora) celulózu, xylan a lignin pro pyrolýzu a rychlost ohřevu $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	73
Obrázek 10.1. Průběh úbytku hmotnosti (nahore), početní (uprostřed) a objemové (dole) emise vzorků celulózy, hemicelulózy (vlevo) a ligninů (vpravo) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	75
Obrázek 10.2. Průběh úbytku hmotnosti (nahore), početní (uprostřed) a objemové (dole) emise vzorků buku (vlevo) a smrku (vpravo) při pyrolýze a rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	77
Obrázek 11.1. Rozdíl ve velikosti částic produkovaných termolýzou <i>9lig</i> v 0 a 21 % O_2 při rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (vlevo) a pyrolýzou <i>3xyl</i> rychlostí 5, 10 a $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (vpravo).	78
Obrázek 11.2. Rozdíl ve velikosti částic produkovaných při různých teplotách pyrolýzou <i>Icel 3xyl</i> , <i>9lig</i> a <i>21buk</i> při rychlosti ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	79
Obrázek 20.1. Fotografie měřicí tratě.	96
Obrázek 20.2. Zkoumané vzorky <i>Icel</i> – <i>23bku</i> (každý o hmotnosti 1 mg) a spalovací kelímek.....	96
Obrázek 20.3. Extrakty vzorků <i>20dub</i> – <i>23bku</i> v 30ml vzorkovnicích.	97
Obrázek 20.4. Složky biomasy vzorků <i>20dub</i> – <i>23bku</i> , shora: ligniny, holocelulózy a celulózy.....	97
Obrázek 20.5. Dvojice spalovacích kelímků v TGA (vlevo) a kazeta pro záchyt částic na filtr (vpravo).	98
Obrázek 20.6. Rozdíl mezi vzorky <i>Icel</i> a <i>2cel</i> (vlevo) a vzorky filtrů k analýze (vpravo)...	98
Obrázek 20.7. Úbytek hmotnosti při pyrolýze <i>Icel</i> pro různé hmotnosti vzorku.....	102
Obrázek 20.8. Rychlost úbytku hmotnosti při pyrolýze <i>Icel</i> , 2×10 identických experimentů, 1 mg (oranžově) a 10 mg (zeleně).....	102
Obrázek 20.9. Průběh emisí částic různých frakcí při pyrolýze <i>Icel</i> (3–98 nm modrá, 18–533 nm oranžová, 300–982 nm zelená).	103
Obrázek 20.10. Průběh DTG křivek a emisí částic vzorku <i>Icel</i> při pyrolýze pro různé rychlosti ohřevu bez znormalizování na 1 K.....	103
Obrázek 20.11. Kompletní průběh termolýzy <i>21buk</i> ve třech hladinách kyslíku.....	104
Obrázek 20.12. Kompletní průběh termolýzy <i>Icel</i> v kyslíkem obohacené atmosféře.	105

18 Seznam tabulek

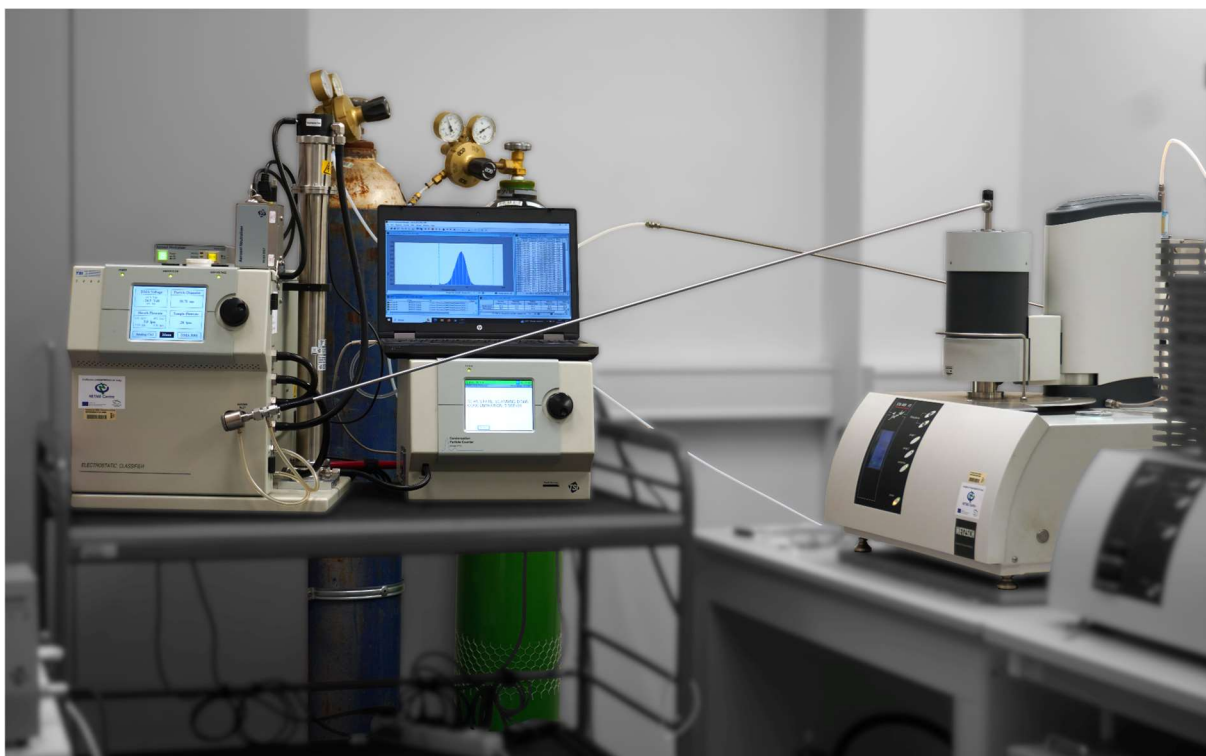
Tabulka 2.1. Základní charakteristiky chování částic o hustotě $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ve vzduchu při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $101\,325 \text{ Pa}$ (NTP).	17
Tabulka 2.2. Pravděpodobnost, že částice bude mít uvedený náboj, v procentech [%].	18
Tabulka 7.1. Seznam zkoumaných vzorků.....	37
Tabulka 7.2. Procentuální podíl extrahovatelných látek, celulózy, hemicelulózy, ligninu a popeloviny vzorků <i>20dub–23bku</i>	38
Tabulka 9.1. Specifické emise a význačné teploty při pyrolýze a ohřevu rychlostí $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	59
Tabulka 9.2. Specifické emise a význačné teploty při různých hladinách kyslíku.....	65
Tabulka 9.3. Specifické emise a význačné teploty při různých rychlostech ohřevu.....	70
Tabulka 19.1. Sypná hmotnost a šarže zkoumaných paliv.	99
Tabulka 19.2. Hrubý rozbor zkoumaných paliv.....	100
Tabulka 19.3. Emise částic z 10 identických experimentů.	103

19 Seznam externích příloh

soubory	popis
TGA, O2.xlsx	závislosti hmotností všech vzorků na teplotě pro 0, 7, 14 a 21 % O ₂ ve spalovací atmosféře při rychlosti ohřevu 10 K·min ⁻¹
TGA, rychlost.xlsx	závislosti hmotností všech vzorků na teplotě pro rychlost ohřevu 5, 10 a 20 K·min ⁻¹ a 0 % O ₂ ve spalovací atmosféře
TSI, O2.xlsx	emisní charakteristiky všech vzorků při 0, 7, 14 a 21 % O ₂ ve spalovací atmosféře a rychlosti ohřevu 10 K·min ⁻¹
TSI, rychlost.xlsx	emisní charakteristiky všech vzorků při rychlosti ohřevu 5, 10 a 20 K·min ⁻¹ a 0 % O ₂ ve spalovací atmosféře
složka TGA+TSI	souhrnné grafy kombinující data z obou přístrojů
složka SEM	snímky z elektronového mikroskopu v plném rozlišení

20 Přílohy

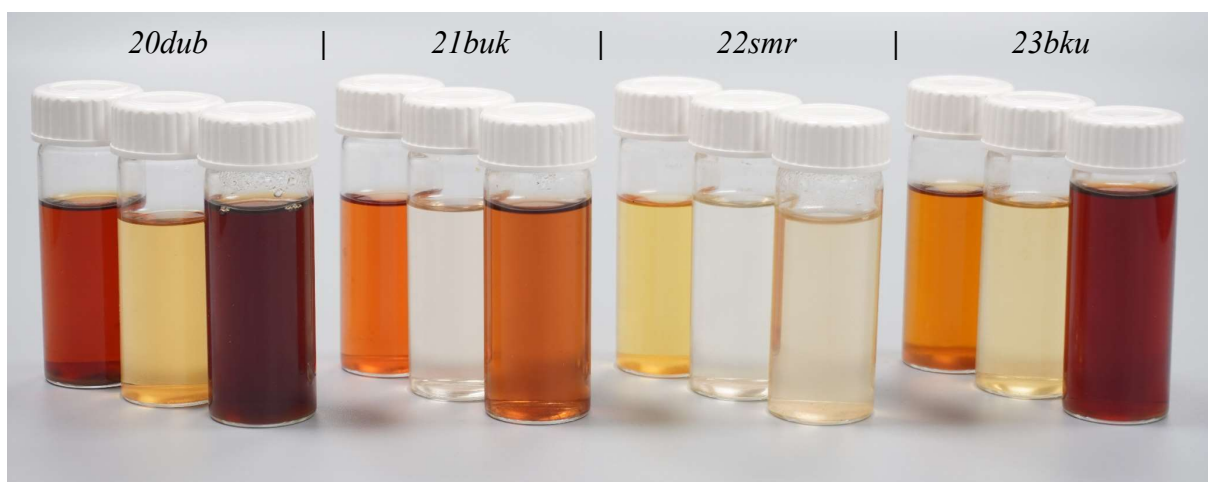
20.1 Doplňující fotografie



Obrázek 20.1. Fotografie měřicí tratě.



Obrázek 20.2. Zkoumané vzorky *Icel-23bku* (každý o hmotnosti 1 mg) a spalovací kelímek.



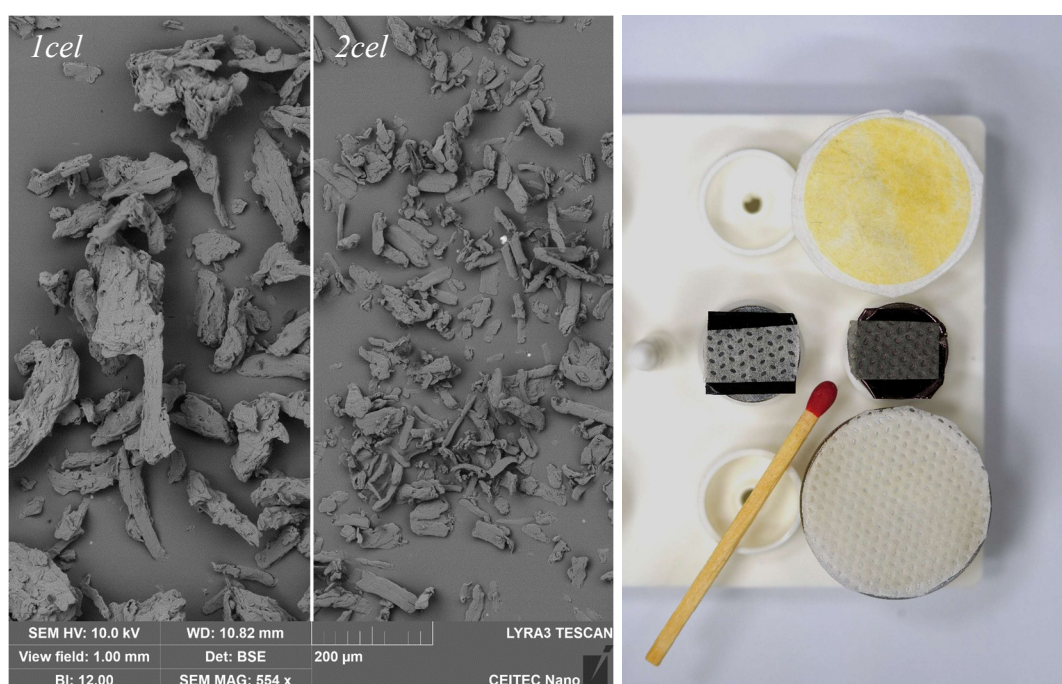
Obrázek 20.1. Extrakty vzorků 20dub–23bku v 30ml vzorkovnicích.



Obrázek 20.2. Složky biomasy vzorků 20dub–23bku, shora: ligniny, holocelulózy a celulózy.



Obrázek 20.3. Dvojice spalovacích kelímků v TGA (vlevo) a kazeta pro záchyt částic na filtr (vpravo).



Obrázek 20.4. Rozdíl mezi vzorky *1cel* a *2cel* (vlevo) a vzorky filtrů k analýze (vpravo).

20.2 Hrubý rozbor paliv

Hrubý rozbor (viz tabulku 20.2) byl proveden standardním způsobem dle následujících norem:

- M – stanovení obsahu vody (ČSN EN ISO 18 134-3 [61]),
- A – stanovení obsahu popela (ČSN EN ISO 18 122 [62]),
- V – stanovení obsahu prchavé hořlaviny (ČSN EN ISO 18 123 [63]),
- HHV – stanovení spalného tepla a výhřevnosti (ČSN EN ISO 18 125 [64]).

Hodnota fixního uhlíku (C_{fix}) byla následně dopočítána. Pro změření spalného tepla sacharidů bylo třeba přidat pomocnou spalovací látku (petrolej). Za zmínku stojí také v peci velice obtížně spalitelný vzorek *11lig*, jenž musel být dle doporučení normy pokapán kapkami vody. I přesto trvalo téměř 50 hodin, než se hmotnost vzorku při 550 °C ustálila. Bylo-li k dispozici dostatečné množství vzorku, byly provedeny vždy tři opakování a jako platná hodnota byl použit průměr dvou více si blízkých hodnot. Množství některých vzorků však stačilo pouze na dvě či jen jedno opakování, navíc s menším množstvím vzorku. Čtyři vzorky nebylo pro malé množství možné odměřit vůbec.

Značně se lišila sypná hmotnost (viz tabulku 20.1) v surovém stavu. Pro malé dostupné množství byla zjišťována v 10ml odměrném válci, do nějž byla nasypána vždy stejná hmotnost vzorku (3,9 g), takže na dno válce působil tlak 300 Pa. Po zaznamenání objemu bylo s válcem několikrát bouchnuto o tvrdou podložku, čímž došlo k setřepání vzorku. Uvedené hodnoty náleží surovému stavu a jsou průměrem dvou stanovení. Zde je rozdíl mezi monosacharidy značný, což je dáno morfologií vzorků (krystaly/vlákná a jejich velikost).

Tabulka 20.1. Sypná hmotnost a šarže zkoumaných paliv.

vzorek	registrační číslo CAS	číslo šarže	sypná hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
			volně sypané	po setřepání
<i>1cel</i>	9004-34-6	MKCP0740	390	430
<i>2cel</i>	9004-34-6	WXBD5142V	400	440
<i>3xyl</i>	9014-63-5	DRFFA-AG	580	650
<i>4xyl</i>	9014-63-5	171002	250	320
<i>5aragal</i>	9036-66-2	20701e	620	780
<i>6galman</i>	11078-30-1	00607c	–	–
<i>7gluman</i>	11078-31-2	30401c	–	–
<i>8man</i>	9036-88-8	131001b	–	–
<i>9lig</i>	8068-05-1	MKCP5496	450	510
<i>10lig</i>	8061-51-6	VGJLO-EG	560	670
<i>11lig</i>	8061-51-6	ZRNON-RO	520	590
<i>12xlz</i>	58-86-6	STBK0656	720	800
<i>13glu</i>	50-99-7	SLCH8577	860	880
<i>14mnz</i>	3458-28-4	SLCL0990	380	500
<i>15gal</i>	59-23-4	BCCF4611	900	1020
<i>16ara</i>	5328-37-0	BCCG0470	600	700
<i>17clb</i>	528-50-7	BCCD8689	640	840
<i>18gluur</i>	6556-12-3	SLCJ0532	300	420
<i>19galur</i>	91510-62-2	BCCG2699	–	–
<i>20dub</i>	–	–	280	300
<i>21buk</i>	–	–	180	210
<i>22smr</i>	–	–	130	160
<i>23bku</i>	–	–	480	490

Tabulka 20.2. Hrubý rozbor zkoumaných paliv.

vzorek	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	$C_{ad, fix}$	HHV_{ad}	A_d	V_d	$C_{d, fix}$	HHV_d	V_{daf}	$C_{daf, fix}$	HHV_{daf}
<i>1cel</i>	3,8 %	0,0 %	91,5 %	4,7 %	16,6	0,0 %	95,1 %	4,9 %	17,2	95,1 %	4,9 %	17,2
<i>2cel</i>	3,3 %	0,0 %	91,7 %	5,0 %	16,7	0,0 %	94,8 %	5,2 %	17,3	94,8 %	5,2 %	17,3
<i>3xyl</i>	3,5 %	0,1 %	91,7 %	4,7 %	16,4	0,1 %	95,0 %	4,9 %	17,0	95,1 %	4,9 %	17,0
<i>4xyl</i>	10,7 %	2,1 %	70,2 %	17,0 %	15,3	2,4 %	78,6 %	19,0 %	17,1	80,5 %	19,5 %	17,5
<i>5aragal</i>	8,2 %	0,6 %	86,6 %	4,6 %	15,6	0,7 %	94,3 %	5,0 %	17,0	95,0 %	5,0 %	17,1
<i>6galman</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>7gluman</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>8man</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>9lig</i>	3,7 %	3,1 %	58,9 %	34,3 %	25,9	3,2 %	61,2 %	35,6 %	26,9	63,2 %	36,8 %	27,8
<i>10lig</i>	5,2 %	15,8 %	49,3 %	29,7 %	20,0	16,7 %	52,0 %	31,3 %	21,1	62,4 %	37,6 %	25,3
<i>11lig</i>	6,3 %	18,9 %	41,5 %	33,3 %	20,8	20,2 %	44,3 %	35,5 %	22,2	55,5 %	44,5 %	27,8
<i>12xlz</i>	0,1 %	0,0 %	93,5 %	6,4 %	15,4	0,0 %	93,6 %	6,4 %	15,4	93,6 %	6,4 %	15,4
<i>13glu</i>	0,2 %	0,0 %	94,7 %	5,1 %	15,4	0,0 %	94,9 %	5,1 %	15,5	94,9 %	5,1 %	15,5
<i>14mnz</i>	0,1 %	0,0 %	93,3 %	6,6 %	15,5	0,0 %	93,4 %	6,6 %	15,5	93,4 %	6,6 %	15,5
<i>15gal</i>	0,1 %	0,0 %	93,5 %	6,4 %	15,4	0,0 %	93,6 %	6,4 %	15,4	93,6 %	6,4 %	15,4
<i>16ara</i>	0,1 %	0,0 %	95,1 %	4,8 %	15,5	0,0 %	95,2 %	4,8 %	15,5	95,2 %	4,8 %	15,5
<i>17clb</i>	0,0 %	0,0 %	97,0 %	3,0 %	16,0	0,0 %	97,0 %	3,0 %	16,0	97,0 %	3,0 %	16,0
<i>18gluur</i>	0,3 %	0,0 %	92,1 %	7,6 %	12,0	0,0 %	92,4 %	7,6 %	12,0	92,4 %	7,6 %	12,0
<i>19galur</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>20dub</i>	4,8 %	0,1 %	79,2 %	15,9 %	18,1	0,1 %	83,2 %	16,7 %	19,0	83,3 %	16,7 %	19,0
<i>21buk</i>	4,2 %	0,4 %	82,7 %	12,7 %	18,6	0,4 %	86,3 %	13,3 %	19,4	86,7 %	13,3 %	19,5
<i>22smr</i>	4,0 %	0,2 %	83,0 %	12,8 %	18,3	0,2 %	86,5 %	13,3 %	19,0	86,6 %	13,4 %	19,1
<i>23bku</i>	4,1 %	7,9 %	73,0 %	15,0 %	17,8	8,2 %	76,1 %	15,6 %	18,6	83,0 %	17,0 %	20,2

X_{ad} – v surovém stavu

X_d – v bezvodém stavu (v sušině)

X_{daf} – v hořlavíně

HHV – spalné teplo (higher heating value), $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

20.3 Měření obsahu celulózy, hemicelulózy a ligninu v biomase

Postup stanovení extrahovatelných látek byl inspirován normami ASTM D1107–21 [65] a D1106–21 [66] s drobnými úpravami. Vzorky o hmotnosti cca 4 g byly namlety a roztrženy na frakci 250–500 μm a vysušeny v peci na 105 °C. Po vychladnutí v exsikátoru byly nádoby s vzorky zašroubovány a zváženy. Poté byly přesypány do celulózových patron a umístěny do Soxhletova extraktoru. Každý vzorek byl nejprve extrahován absolutním ethanolem po dobu 4 hodin (cca 20 cyklů), získaný roztok přelit do kádinky a po odpaření ethanolu v peci byl gravimetricky určen podíl látek extrahovatelných ethanolem. Stejný postup byl následně opakován při extrakci ethanol-toluenem (v poměru 70:30, čistoty 99,8 a 99 %) po dobu 8 hodin (cca 40 cyklů). Poté byla patrona se vzorkem přemístěna do kádinky s 200 ml demineralizované vody a následně ve vodní lázni udržována jednu hodinu téměř na bodu varu. Patrona byla následně propláchnuta v dalších 300 ml vody a po odpaření byl zjištěn podíl ve vodě rozpustných látek. Celkový obsah extrahovatelných látek je tak součtem frakce rozpuštěné pomocí ethanolu, ethanol-toluenu a vody a názorně je zobrazen na obrázku 20.3. V pozadí je vždy extrakt pomocí ethanolu, uprostřed směsi ethanol-toluenu a v popředí látky rozpustné ve vodě. Na obrázku 20.4 jsou zobrazeny získané vzorky ligninů (na filtrech ze skleněných vláken), holocelulózy a celulózy všech dřevin. Množství složek konkrétní dřeviny mezi sebou nelze porovnávat, neboť výchozí množství se vždy liší. Barva holocelulózy *20dub* naznačuje buďto nedokonalou delignifikaci (s prodloužením doby však již docházelo k rozkladu hemicelulózy), anebo neúplnou extrakci (viz níže).

Zde je třeba uvést pár poznatků z měření. Z vlastní zkušenosti vyplývá, že po normou doporučené době ještě není proces extrakce zcela dokončen, neboť malé množství látek se rozpouští i po 24 hodinách extrahování, a to jak v čistém ethanolu, tak i ve směsi ethanol-toluen. Pravdou však zůstává, že se tento proces postupně zpomaluje a po 24 hodinách tak bylo kumulativně naměřeno u vzorku *20dub* pro ethanol a směs 9,19 a 9,47 % (srovnej s 6,92 % a 7,72 % dle normy). Extrakce vodou byla přivedena do extrému a vzorky byly v extraktoru celkem 182 hodiny, přičemž vylouhováno bylo již 36 %. Zde se však látky extrahují víceméně konstantní rychlostí a jako vysvětlení se tedy spíše nabízí hydrolýza hemicelulózy a ligninu. Biologický rozklad je díky zvýšené teplotě v patroně (cca 95 °C) nepravděpodobný.

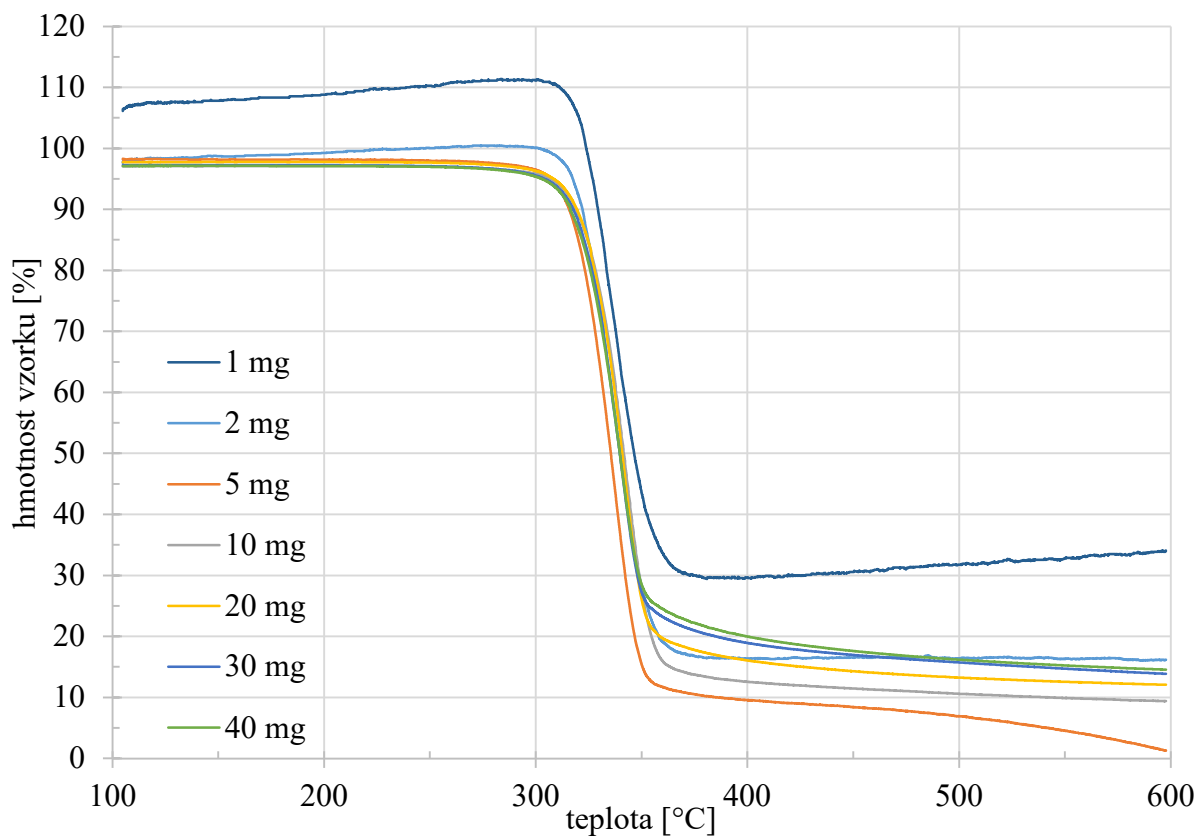
Obsah tzv. Klasonova ligninu byl stanoven dle normy ASTM D1106–21 [66]. Asi 1 g extrahovatelných látek zbaveného vzorku byl stejně jako výše zbaven vody a zvážen. Při pokojové teplotě a za častého míchání byl vzorek dvě hodiny louhován v 15 ml 72% a následně ještě 4 hodiny v 575 ml 3% H_2SO_4 při teplotě varu. Roztok byl přefiltrován a filtr s nerozpustným zbytkem (ligninem a částí popeloviny) propláchnut 500 ml horké demineralizované vody. Obsah byl opět stanoven po vysušení z rozdílu hmotností.

Část popeloviny není kyselinou rozpuštěna a způsobuje tak chybu ve stanovení ligninu. Její obsah je nutné zjistit spálením ligninu v peci standardním postupem stanovení popeloviny, neboť takto zjištěný obsah popela se principiálně liší od stanovení hrubým rozborem. Pro malou hmotnost (cca 50 mg, zbytek byl znečištěn skleněnými vlákny filtru) však nebylo možné stanovení provést. Vzhledem k velmi nízkým obsahům popeloviny zvolených dřevin bude tato nepřesnost zanedbána.

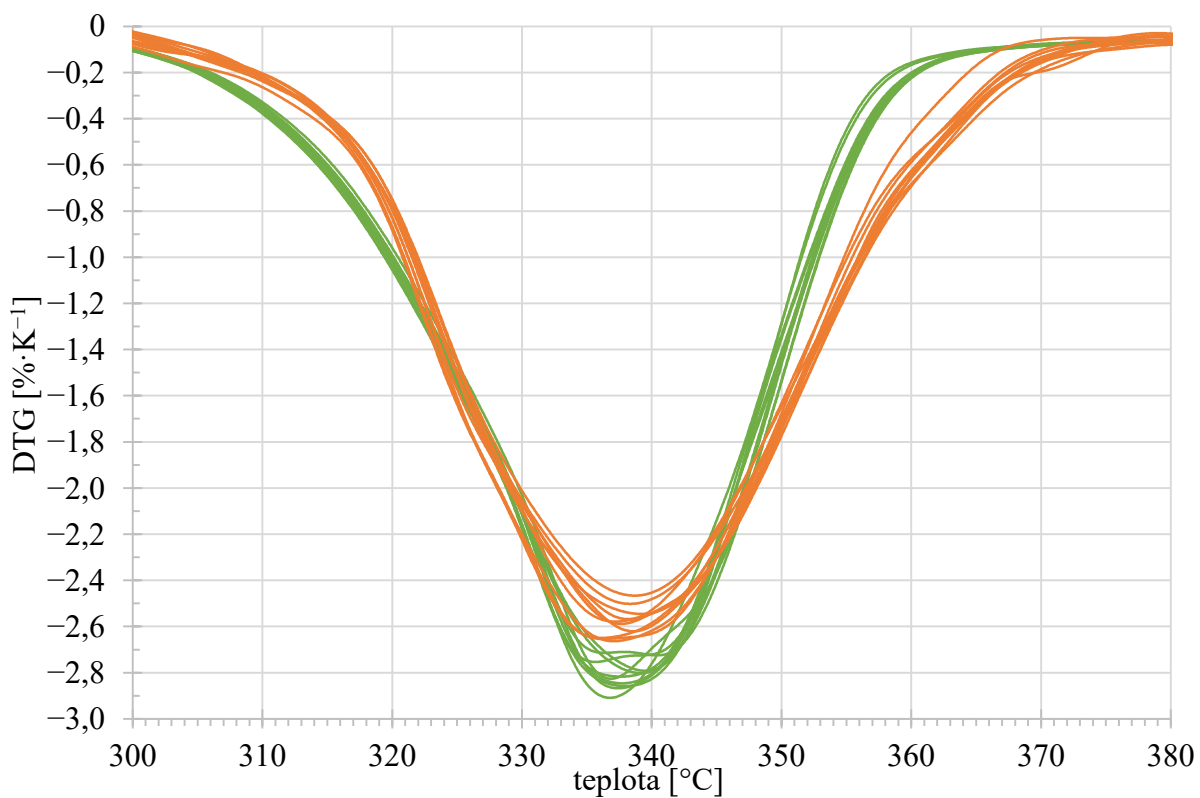
Stanovení obsahu holocelulózy a celulózy bylo popsáno Rowellem [24]. Asi 2,5 g vzorku zbaveného extrahovatelných látek bylo opět vysušeno, zváženo a následně nasypano do 80 ml čisté vody zahřáté na 70 °C. Poté bylo každou hodinu přidáváno 0,5 ml kyseliny octové a 1 g chloritanu sodného. Celý proces delignifikace trval 7 hodin. Tentokrát po přefiltrování zůstala nerozpustná holocelulóza, jež je výchozím produktem pro získání celulózy.

Celulózu (označovanou někdy také jako α -celulóza) lze získat louhováním 2 g holocelulózy v 10 ml 17,5% roztoku NaOH při pokojové teplotě. V pětiminutových intervalech (celkem 4 \times) bylo přiléváno dalších 5 ml roztoku a po odstání zředěno na 8,3% roztok. Během filtrace byl vzorek promýván 10% kyselinou octovou a následně i vodou. Zbytek na filtru je nerozpustná celulóza.

20.4 Doplňující grafy a výsledky



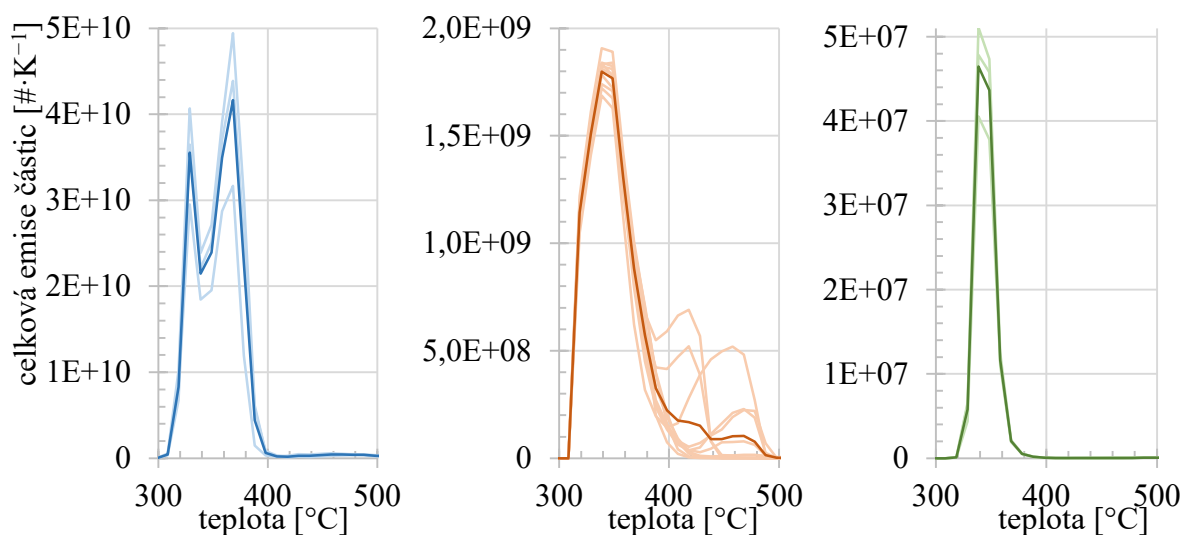
Obrázek 20.5. Úbytek hmotnosti při pyrolýze *Icel* pro různé hmotnosti vzorku.



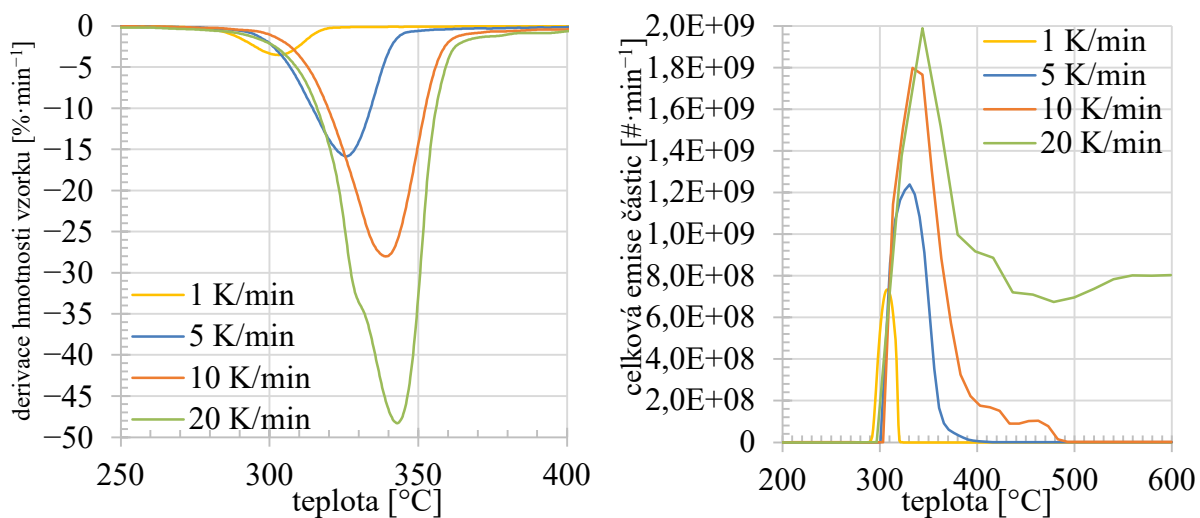
Obrázek 20.6. Rychlost úbytku hmotnosti při pyrolýze *Icel*, 2×10 identických experimentů, 1 mg (oranžově) a 10 mg (zeleně).

Tabulka 20.3. Emise částic z 10 identických experimentů.

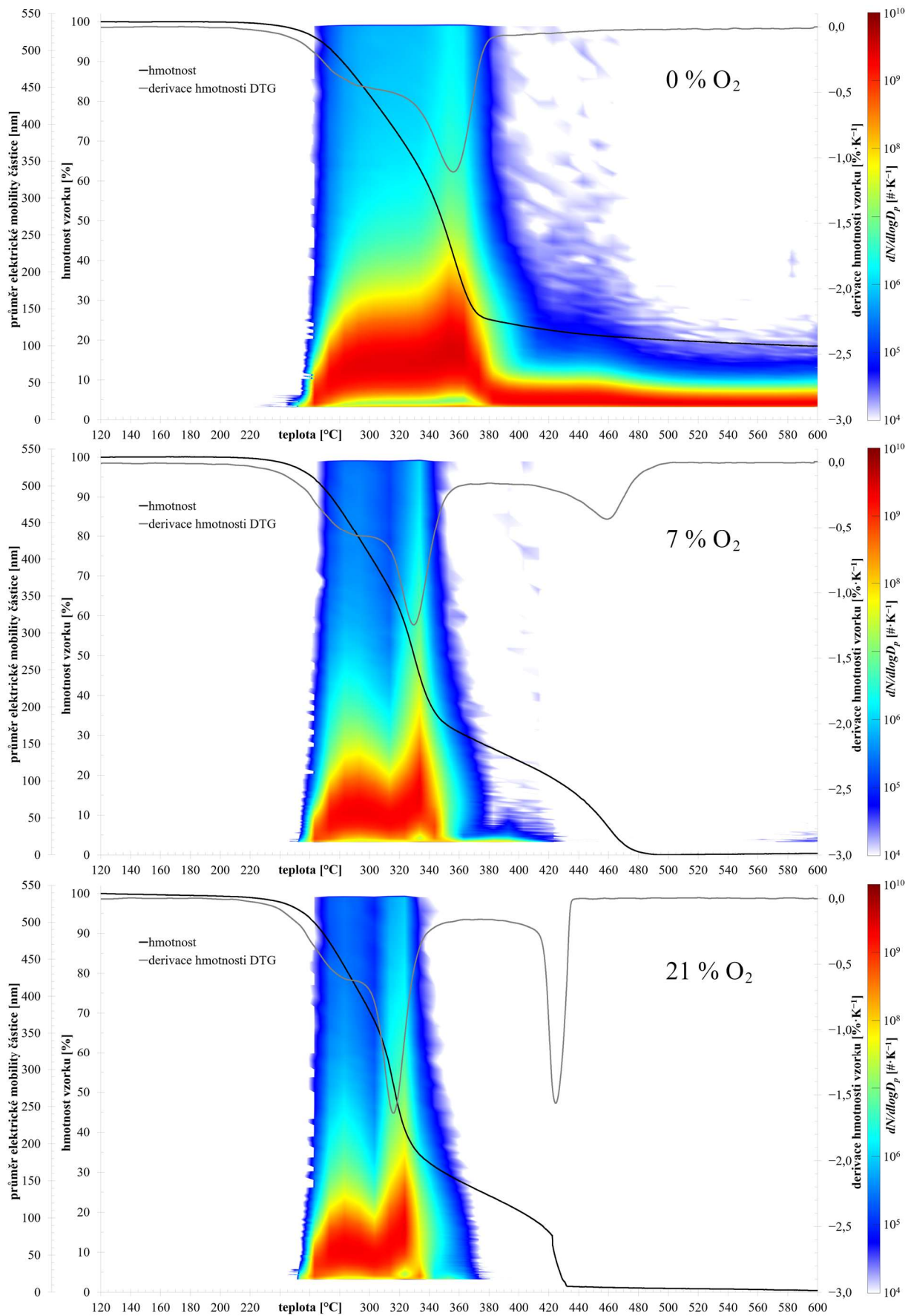
vzorek	hmotnost mg	počet #·mg ⁻¹	modus nm	medián nm	objem mm ³ ·mg ⁻¹
1	1,04	9,4E+10	126	118	0,205
2	1,02	1,0E+11	126	113	0,210
3	1,03	1,0E+11	126	106	0,193
4	1,03	1,2E+11	131	102	0,207
5	1,00	1,0E+11	131	106	0,192
6	1,04	9,9E+10	131	113	0,207
7	1,01	1,3E+11	126	91	0,203
8	1,00	1,0E+11	131	113	0,214
9	1,05	1,1E+11	131	88	0,189
10	1,03	9,6E+10	126	109	0,188
průměr	1,03	1,1E+11			0,201
σ	0,02	9,4E+09			0,009



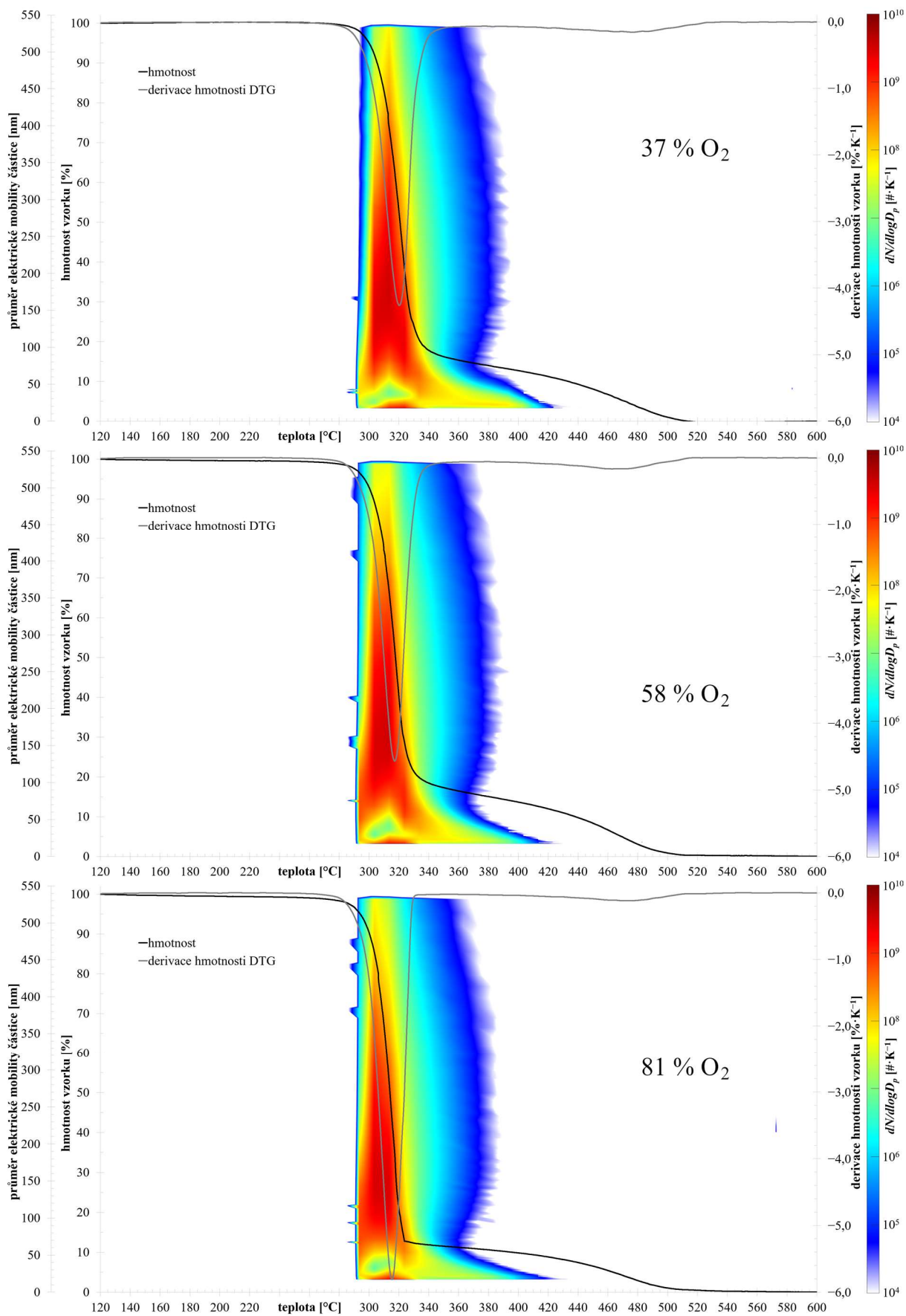
Obrázek 20.7. Průběh emisí částic různých frakcí při pyrolýze *Icel* (3–98 nm modrá, 18–533 nm oranžová, 300–982 nm zelená).



Obrázek 20.8. Průběh DTG křivek a emisí částic vzorku *Icel* při pyrolýze pro různé rychlosti ohřevu bez znormalizování na 1 K.



Obrázek 20.9. Kompletní průběh termolýzy 21buk ve třech hladinách kyslíku.



Obrázek 20.10. Kompletní průběh termolýzy *Icel* v kyslíkem obohacené atmosféře.