



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

**ULTRAJEMNÉ ČÁSTICE GENEROVANÉ SPALOVACÍM
PROCESEM**

ULTRAFINE COMBUSTION PARTICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Sitek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav:	Energetický ústav
Student:	Bc. Tomáš Sitek
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Energetické inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Ultrajemné částice generované spalovacím procesem

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Náplní práce bude seznámení s problematikou produkce jemných částic ve spalínách a technikami jejich měření a sledování. V rámci zpracování práce budou realizována experimentální měření koncentrace a velikosti jemných částic ve spalínách biomasového kotle. Hodnocen bude vliv provozních parametrů kotel na tvorbu jemných částic.

Cíle diplomové práce:

- Popsat proces spalování se zaměřením na plynné produkty a v nich rozptýlené jemné částice.
- Představit způsob měření jemných částic ve spalínách.
- Realizovat experimentální měření koncentrace jemných částic na výstupu biomasového kotle.
- Vyhodnocení experimentálních měření.

Seznam doporučené literatury:

WEINHEIM, W., Handbook of combustion, 2010. ISBN 9783527324491.

PAVELEK, M., Termomechanika. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2011. ISBN 9788021443006.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou produkce jemných a ultrajemných částic při termickém rozkladu a spalování biomasy. V úvodu je popsána biomasa z hlediska využití jako paliva. Následuje část popisující vznikající plynné produkty při spalování obecně. Zmíněny jsou také současná imisní a emisní situace v České republice a vliv tuhých znečišťujících látek na lidský organizmus. V rámci experimentálního měření byly důkladnějším studiu podrobeny tři základní faktory, jež mají vliv na tvorbu jemných částic při spalování bukového dřeva (obsah kyslíku ve spalovací atmosféře, typ a velikost vzorku). Pozornost byla věnována průběhu rozkladu a spalování vzorku s ohledem na produkci částic. Na závěr bylo provedeno měření počtu částic na reálném kotli pro čtyři různé typy pelet z biomasy.

Klíčová slova

jenné částice, biomasa, termický rozklad, spalování, bukové dřevo, TGA

ABSTRACT

This diploma thesis deals with issues of fine and ultrafine particles formation during thermal decomposition and combustion of biomass. An introduction is devoted to a utilization of biomass as fuel. A following part describes the gas products emerging generally during combustion process. A current emission and air pollution situation in the Czech Republic as well as the health impacts of solid pollutants on human are also mentioned. Within an experimental measurement three basic factors that have impact on fine particles formation during combustion of beech wood (i. e. oxygen content in combustion atmosphere, type of the sample and size of the sample) were thoroughly analyzed. Attention was paid to a progress of thermal decomposition and combustion of sample with respect to the particles formation. Finally, a measurement of fine particles amount was accomplished in a real boiler successively with four different biomass pellet types.

Keywords

fine particles, biomass, thermal decomposition, combustion, beech wood, TGA

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SITEK, T. *Ultrajemné částice generované spalovacím procesem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 89 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Ultrajemné částice generované spalovacím procesem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce a s užitím uvedené odborné literatury a podkladů.

V Brně dne 20. 5. 2018

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing. Jánů Poláčikovi za ochotu a pomoc při zpracování této práce a svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Jiřímu Pospíšilovi, Ph.D. za drobné připomínky a rady. Díky patří také mé rodině za trpělivost při opravování gramatických a stylistických chyb.

Obsah

1	Úvod.....	15
2	Tuhá paliva.....	16
2.1	Složení paliva	16
2.1.1	Hořlavina.....	16
2.1.2	Popelovina.....	16
2.1.3	Voda	17
2.2	Výhřevnost a spalné teplo.....	17
3	Biomasa.....	18
3.1	Vedlejší složky dřeva.....	18
3.2	Hlavní složky dřeva	19
4	Energetické využití biomasy	21
4.1	Spalování	21
4.2	Reakce při spalování.....	21
5	Plynné znečišťující látky	23
5.1	Oxidy síry – SO ₂ a SO ₃	23
5.2	Oxidy dusíku a amoniak NH ₃	24
5.3	Ozon O ₃	25
5.4	Oxidy uhlíku – CO a CO ₂	25
5.5	Polycyklické aromatické uhlovodíky	26
6	Tuhé znečišťující látky.....	27
6.1	Účinky TZL na člověka	30
7	Ochrana ovzduší.....	33
7.1	Emisní limity v ČR.....	33
7.2	Imisní limity v ČR	34
7.3	Metody měření emisí TZL.....	36
7.4	Metody měření imisí TZL	38
8	Popis měřicího zařízení	39
8.1	NETZSCH STA 449 F3 Jupiter [®] (TGA)	39
8.1.1	Spalování a pyrolýza biomasy z hlediska TGA	40
8.2	TSI	42
8.2.1	Impaktor	42
8.2.2	Advanced Aerosol Neutralizer 3087	42
8.2.3	Scanning Mobility Particle Sizer 3080	43
8.2.4	Condensation Particle Counter 3775 (CPC)	43
8.2.5	Výstup dat z TSI.....	44
8.3	Kotel VERNER A251	45
9	Použitá konfigurace	47
9.1	Vzorky	47

9.2	TGA.....	48
9.3	TSI.....	48
9.4	Kotel VERNER A251	49
10	Experimentální část.....	51
10.1	Dopravní zpoždění.....	51
10.2	Reprodukovatelnost měření	51
10.3	TGA.....	52
10.3.1	Pyrolýza (0 % O ₂)	52
10.3.2	Spalování při 21 % O ₂	54
10.3.3	Vliv obsahu kyslíku na rozklad středního vzorku	56
10.3.4	Vliv obsahu kyslíku na rozklad pilin	57
10.3.5	Vliv obsahu kyslíku na rozklad kůry	58
10.3.6	Vliv typu vzorku a atmosféry na vrcholy celulózy a hemicelulózy.....	59
10.3.7	Ostatní pozorované jevy.....	60
10.4	TSI.....	61
10.4.1	Pyrolýza (0 % O ₂)	62
10.4.2	Spalování při 21 % O ₂	63
10.4.3	Vliv obsahu kyslíku na produkci částic ze středního vzorku	64
10.4.4	Vliv obsahu kyslíku na produkci částic z pilin	65
10.4.5	Vliv obsahu kyslíku na produkci částic z kůry	66
10.4.6	Medián početní a hmotnostní koncentrace.....	67
10.4.7	Celkový počet a hmotnost částic.....	67
10.5	Kompozitní grafy.....	70
10.5.1	Kontinuální měření.....	70
10.5.2	Pyrolýza velkého vzorku.....	71
10.5.3	Spalování velkého vzorku při 21 % O ₂	72
10.5.4	Spalování pilin při 21 % O ₂	73
10.5.5	Spalování kůry při 21 % O ₂	73
10.5.6	Analýza maximálních koncentrací částic.....	74
10.5.7	Počet a hmotnost částic v průběhu měření	75
10.6	Kotel VERNER A251	77
10.6.1	Kontinuální měření.....	77
10.6.2	Dřevěné a agropelety.....	78
10.6.3	Srovnání dřevěných a agropelet	79
10.6.4	Výpočet objemového průtoku spalin	80
10.6.5	Celkové množství a hmotnost částic na výstupu z kotle při spalování dřevěných pelet	84
	Závěr.....	85
	Seznam použitých zdrojů.....	87

1 Úvod

Podle šetření Energo 2015 Českého statistického úřadu je v České republice celkem 4 304 173 bytů, z toho 24,7 % domácností využívá k vytápění tuhé obnovitelné zdroje energie (OZE, tj. palivové dřevo, dřevěné pelety či brikety, rostlinná a agro paliva). Jen 6,6 % domácností však uvádí OZE jako jediný zdroj vytápění, nejčastěji jsou využívány kombinace s fosilními tuhými palivy a zemním plynem. I přesto se jedná o třetí nejvýznamnější způsob vytápění v ČR [1]. Vytápění tuhými palivy však s sebou nese velký problém v podobě významného znečišťování ovzduší tuhými znečišťujícími látkami, označovanými také jako poléťavý prach.

Za první náznaky právní ochrany ovzduší na našem území lze považovat nařízení ministra zdravotnictví č. 24/1954 Sb. Mnohem větší dopad však měl zákon č. 35/1967 Sb., jenž již konkrétně stanovil přípustnou míru znečišťování a způsob vyměřování poplatků za její překročení. Pojem PM_{10} , označující částice menší než $10\ \mu m$, se v české legislativě poprvé objevuje v nařízení vlády č. 350/2002 Sb., kdy jsou v rámci příprav vstupu země do Evropské unie přijaty imisní limity zmíněné škodliviny. O devět let později jsou přijaty imisní limity také pro frakci $PM_{2,5}$. Koncentrace nejjemnější frakce PM_1 není v současné době nikterak regulována, je však jen otázkou času, kdy budou i její limity implementovány do právního řádu České republiky. Dá se předpokládat, že emise PM_1 jsou z největší části způsobeny lokálním vytápěním domácností, především tuhými palivy. Pochopení spalovacího procesu je nezbytné pro úpravu provozních parametrů kotle s ohledem na omezení tvorby těchto částic v co největší možné míře.

V této práci jsem se zaměřil právě na problematiku těchto nejmenších částic, jež jsou při spalování biomasy uvolňovány do ovzduší. Nejprve bylo provedeno několik měření v laboratoři v přísně řízených podmínkách, během nichž byl posuzován vliv vybraných faktorů na tvorbu částic a rozkladné reakce biomasy při zvýšené teplotě. Získané znalosti pak byly porovnávány s měřením počtu částic na reálném kotli.

2 Tuhá paliva

Paliva lze obecně rozdělit na obnovitelná a neobnovitelná. Neobnovitelná paliva jsou charakteristická tím, že jejich tvorba probíhá velice pomalu a jejich těžbou tak dochází k nenávratnému vyčerpání jejich zásob. Patří sem zejména ropa a další produkty vzniklé jejím zpracováním, dále také uhlí a zemní plyn. Obnovitelná paliva naproti tomu vznikají neustále a rozumnou těžbou nedochází k jejich úbytku. Hlavním zástupcem této skupiny je biomasa. Paliva vyskytující se při pokojové teplotě v pevném skupenství označujeme jako tuhá [2].

2.1 Složení paliva

Tuhá paliva se skládají z prvků hořlavých (h), jež se aktivně podílí na uvolňování tepla, a nehořlavých, které naopak energetický výdej snižují a nazýváme je balast. Mezi balastní látky patří popeloviny (A) a voda (W), jejichž obsah závisí na typu použitého paliva. Jejich poměrné zastoupení vyjadřuje tzv. hrubý rozbor. Součet hořlaviny a popelovin se souhrnně nazývá sušina [2].

$$h + A + W = 100 \% \quad (1)$$

Mimo tento rozbor lze ještě stanovit i prvkový (elementární) rozbor hořlaviny. Biomasa obecně se vyznačuje relativně nízkým podílem uhlíku v porovnání s fosilními palivy (dřevo do 50 %, hnědé uhlí 50 – 80 %, černé kolem 90 %). Kromě uhlíku se v palivu běžně vyskytuje ještě kyslík, vodík, dusík a síra [3].

2.1.1 Hořlavina

Termín hořlavina zahrnuje veškeré spalitelné látky v palivu a dělí se na prchavou složku a pevný podíl. Skládá se z prvků aktivních (uhlíku, vodíku, síry), jejichž spalováním vzniká teplo a pasivních (kyslíku a dusíku). Kyslík figuruje v reakcích jako okysličovadlo, dusík se reakcí neúčastní (při běžných teplotách hoření) a pouze snižuje poměrný obsah ostatních prvků, což se projevuje snížením výhřevnosti [2].

Prchavá hořlavina se uvolňuje při teplotách kolem 200 °C (dle [4] již při 160 °C) a usnadňuje tedy zapálení v prvotní fázi hoření. Složením se jedná o směs plyných uhlovodíkových a dusíkatých složek. Pokud dojde k rapidnímu ochlazení těchto uhlovodíků (pod 450 °C, např. chladná stěna kotle), dojde k jejich rozkladu na H₂ a C, přičemž takto vzniklý uhlík má vyšší zápalnou teplotu a tudíž nevyhoří a usadí se na dané ploše v podobě sazí. Pro biomasu je typický vysoký podíl prchavé hořlaviny, například pro dřevní hmotu je to 80 – 86 hmotnostních procent [3]. Tuhý podíl se zapaluje až při teplotách nad 450 °C a sestává z tuhého uhlíku a popelovin [5].

2.1.2 Popelovina

Popelovina je nežádoucí složkou paliva, která se obecně nepodílí na tvorbě energie. Je třeba rozlišovat popelovinu, což jsou nehořlavé látky obsažené v palivu před jeho spálením, a popel, což je nespálený zbytek. Ten se skládá především z oxidů, křemičitanů, uhličitanů a sulfidů, ale patří sem také látky k palivu přimíchané, jako je písek či kamení [2]. Konkrétní složení popela se značně liší dle paliva, ale i dle teploty, již popelovina dosáhla. Popel z typického energetického provozu spalujícího dřevěnou štěpku se skládá především z oxidu vápenatého CaO, draselného K₂O, manganatého MnO a hořečnatého MgO [6].

Velmi sledovanou vlastností popela jsou jeho teploty měknutí, tání a tečení. Ty se nejčastěji zjišťují z chování trojbokého hranolku ze zkoumaného popela za zvyšující se teploty, kdy dochází nejprve k deformaci a později k úplnému roztečení po podložce. Při

teplotě vyšší, než je teplota měknutí, dochází k nalepování nánosů na stěny a tím ke snížení odvodu tepla stěnami kotle. Přímý vliv na tyto teploty má chemické složení popela (některé oxidy je snižují, jiné naopak zvyšují), ale i složení atmosféry, v níž spalování probíhá. Popel, jenž dosáhl teploty tání, se nazývá škvára, nad teplotou tečení jej označujeme jako struska. V popelovině má také původ velká část tuhých znečišťujících látek, které odchází společně se spalinami jako tuhý úlet [2].

V bezvodém stavu obsahuje biomasa nízký podíl popelovin, například čistá dřevní hmota má pouze 0,3 – 2 hmotnostní procenta popelovin, ale kůra jich může obsahovat i několiknásobně více. K měknutí popela dřevní hmoty dochází až při teplotách kolem 1160 °C, mnohem problematičtější je spalování slámy, kdy je teplota o 300 – 400 °C nižší [3].

2.1.3 Voda

Stejně jako popelovina je i voda složkou nežádoucí. Její obsah však lze účinně snižovat vysoušením, i když jen do určité míry. Vysoký podíl vody v palivu snižuje spalovací teplotu, ztěžuje zapálení, zvětšuje objem spalin, zvyšuje rosný bod spalin (což vede ke korozi na konci kotle) a v neposlední řadě prodražuje dopravu. Voda navíc odebírá spoustu tepla při svém odparu, toto teplo pak (mimo kondenzační kotle) odchází nevyužito se spalinami [2].

Poměr hmotnosti vody a celkové hmotnosti vzorku se nazývá vlhkost [7]:

$$W = \frac{m_w}{m_0} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

W [%] je poměrný obsah vody v palivu,

m_w [kg] je hmotnost vody v palivu,

m_0 [kg] je celková hmotnost vlhkého vzorku.

2.2 Výhřevnost a spalné teplo

Důležitou charakteristikou paliva je také výhřevnost a spalné teplo. Spalné teplo Q_s je teplo, které se uvolní při dokonalém spálení jednoho kilogramu paliva a následném ochlazení spalin na 20 °C s kondenzací vodní páry, zatímco o výhřevnosti Q_i mluvíme, zůstane-li voda v plynné podobě. Z této definice vyplývá, že výhřevnost je vždy menší než spalné teplo a obě hodnoty jsou na sobě závislé. Aby nedocházelo ke korozi kotlů, odchází voda zpravidla ve skupenství plynném a je tedy užitečnější počítat s výhřevností. V praxi se většinou kalorimetrem měří spalné teplo a výhřevnost se pak určí dle vzorce [2]:

$$Q_i = Q_s - r \cdot (W + 8,94 \cdot H_2) \quad (3)$$

Q_i [$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$] je výhřevnost,

Q_s [$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$] je spalné teplo,

r [$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$] je měrné skupenské teplo vypařování, běžně okolo $2,4 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,

W [-] je poměrný obsah vody v palivu,

H_2 [-] je obsah vodíku v palivu (z 1 kg vodíku vznikne 8,94 kg vody).

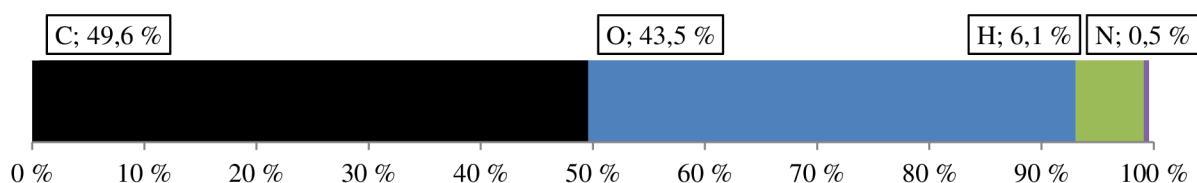
Z rovnice (3) je patrné, že výhřevnost je silně závislá na vlhkosti vzorku. Výhřevnost sušiny dřeva však lze považovat za konstantní nehledě na typ dřeviny a to 18 – 19 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ [3]. Tento zdánlivý nesoulad lze vysvětlit rozdílnou hustotou dřevin. Jeden kilogram dřeva, označovaného jako tvrdé, vydá přibližně stejné množství tepla, jako dřevo měkké, rozdíl je jen v objemu daného dříví [4].

3 Biomasa

V obecném smyslu je biomasou veškerá hmota organického původu, jako jsou těla živočichů, rostlin a hub i organické odpady. Energeticky zpracovat lze všechny jmenované typy, přesto je nejrozšířenějším způsobem přímé spalování rostlinné biomasy (fytomasy), a to zejména spalování dřevin (dendromasy). K důkladnému pochopení procesů probíhajících při spalování dřeva je vhodné znát jeho složení, které se však velmi liší u jednotlivých dřevin i v rámci konkrétního jedince. Vliv má třeba i stanoviště, na kterém strom roste, veškeré uvedené hodnoty je tudíž třeba brát jako hodnoty orientační a průměrné [7].

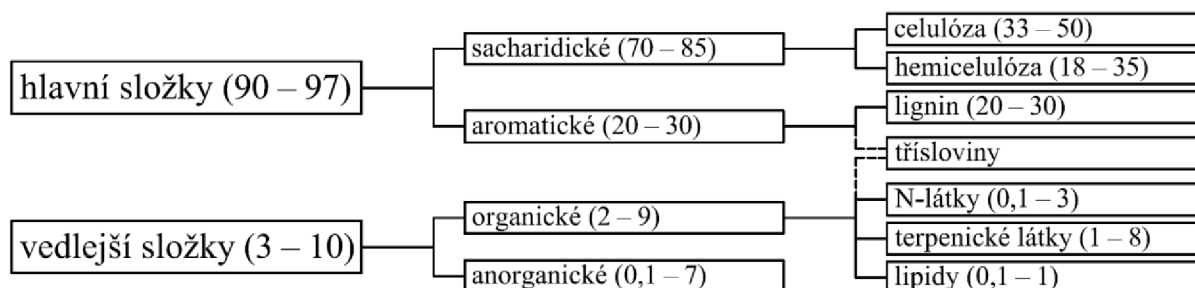
Významnou složkou v každé dřevině je voda, jejíž obsah se běžně pohybuje od 8 do 60 %. Sušení dřeva může trvat i několik let, významný vliv má typ uskladnění (nejvhodnější je větrané místo chráněné před deštěm i vlhkostí ze země), přesto nelze dřevní hmotu dokonale vysušit. Přirozeně, v exteriéru sušené dřevo může dosáhnout vlhkosti 8 – 17 % [8].

Nejvíce tepla při spalování biomasy se uvolňuje při oxidaci uhlíku a vodíku. Podíl jednotlivých prvků se u různých dřevin liší v jednotkách procent (stejně tak kůra oproti dřevu), pro představu je na obrázku 1 uvedeno průměrné složení sušiny buku [3].



Obrázek 1. Elementární rozbor sušiny buku [3]

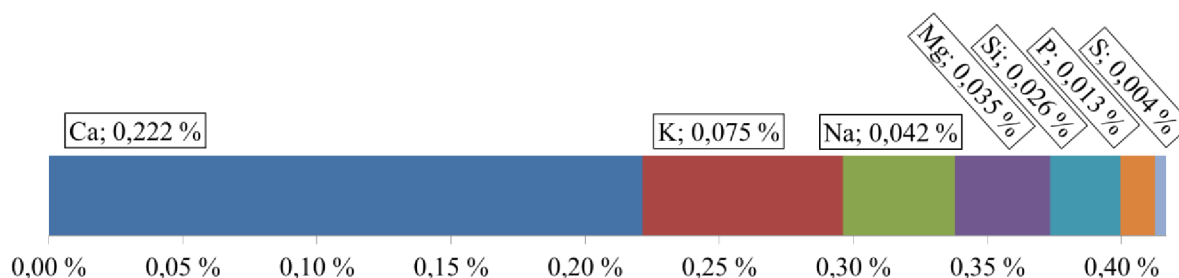
Obrázek 2 ilustruje základní rozdělení složek dřeva. Příslušnost tříslovin je diskutabilní, neboť bývají přiřazovány jak k majoritním, tak i minoritním složkám. Jejich obsah ve dřevě je 2 – 15 % [8]. Jednotlivým složkám jsou věnovány následující kapitoly.



Obrázek 2. Obsah složek dřeva v sušině včetně procentuálního zastoupení [8]

3.1 Vedlejší složky dřeva

Mimo výše uvedené prvky se ve dřevě nacházejí ještě další prvky, jejichž obsah většinou nedosahuje ani 1 %. Nejvíce těchto anorganických složek se vyskytuje v místech probíhajících biochemických procesů (listy či jehlice). Tyto prvky při spalování tvoří oxidy, uhličitany, křemičitany apod. a dle dosažené teploty odcházejí buď v plynné podobě, nebo vytvoří popel. Množství popela z buku je asi 0,55 %, z toho 83 % je ve vodě rozpustná část [8]. Nejvíce zastoupené prvky jsou na obrázku 3.



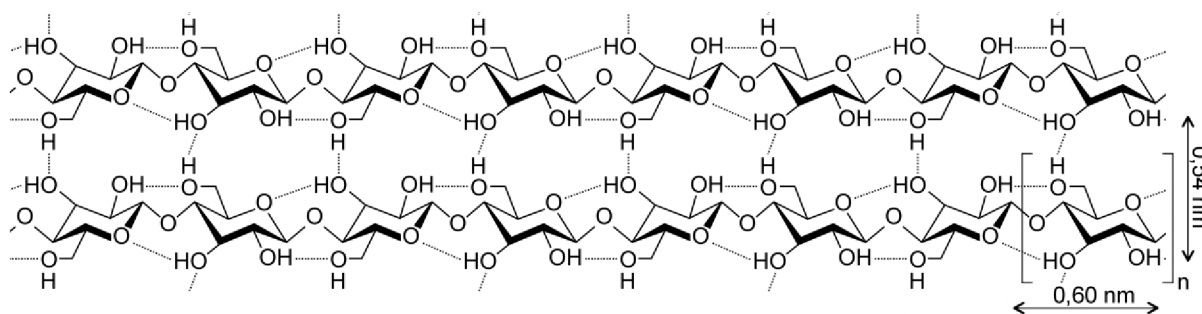
Obrázek 3. Obsah minoritních složek dřeva buku v popelovině [8]

Vedlejší organické složky se někdy také nazývají extrahovatelné látky, neboť se rozpouštějí v organických rozpouštědlech. Rostlině slouží především jako ochrana před možnými konzumenty. Lze je rozdělit do následujících skupin:

- těkavé silice (monoterpeny),
- pryskyřice (diterpenické kyseliny),
- tuky a vosky,
- třísloviny,
- lignany,
- sacharidy,
- N-látky – dusíkaté látky jako proteiny, nukleové kyseliny, alkaloidy [8].

3.2 Hlavní složky dřeva

Celulóza, vyjádřená sumárním vzorcem $[C_6H_{10}O_5]_n$, je v přírodě nejčastěji se vyskytujícím polymerem. Základní jednotkou je opakující se monosacharid D-glukóza (konkrétně β -D-glukopyranóza). Tyto glukózové jednotky jsou mezi sebou vzájemně spojeny $\beta(1\rightarrow4)$ glykosidickou (kovalentní) vazbou a vodíkovým můstkem a tvoří tak dlouhé lineární řetězce (viz obrázek 4). Počet molekul glukózy (neboli polymerační stupeň) závisí na původu celulózy, ve dřevě je to asi 10 000 jednotek, čemuž by odpovídala délka jedné molekuly 6 μ m. Jednotlivé řetězce celulózy spolu drží vodíkovým můstkem (v obrázku tečkovanou čarou) a van der Waalsovými silami [9]. Řetězce se seskupují do stále větších celků (elementární fibrily, mikrofibrily, fibrily), které následně tvoří buněčné stěny [8].



Obrázek 4. Konformační vzorec dvou řetězců celulózy s vyznačenou základní jednotkou – glukózou [8]

Mezery mezi fibrilami celulózy jsou vyplněny hemicelulózou a ligninem. Na rozdíl od celulózy má hemicelulóza mnohem nižší polymerační stupeň (60 – 200) a její řetězce jsou rozvětvené. Tvoří ji monosacharidy 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

glukuronoxylan a glukomanan, u nahosemenných (jehličnatých) dřevin pak galaktoglukomanan a arabinoglukuronoxylan. S fibrilami celulózy jsou spojeny vodíkovým můstkem.

Lignin je amorfní polymer složený převážně z náhodně spojených fenylypropanových jednotek, jako je koniferylalkohol, *p*-kumarylalkohol a sinapylalkohol. Tvoří trojrozměrné struktury a postrádá pravidelnost pozorovanou např. 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 izolací pozměněnou strukturu [10, 11].

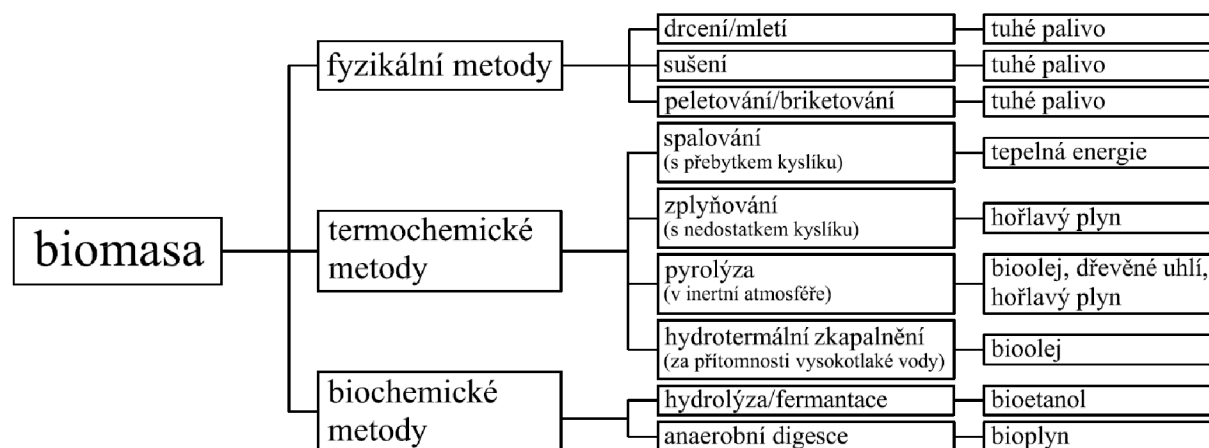
4 Energetické využití biomasy

Energii z biomasy lze získat mnoha různými způsoby. Asi nejznámějším způsobem je termochemická konverze, při které dochází k rozkladu biologického materiálu za vysokých teplot. Patří sem jednak klasické spalování, ale i pyrolýza a zplyňování, což jsou procesy, při kterých dochází pouze k částečnému spálení, především však k úpravě paliva pro pozdější využití.

Při zplyňování je do procesu dodáváno pouze podstechiometrické množství kyslíku a reakce tudíž neprobíhají až na konečné produkty. Uvolňuje se při něm menší množství tepla a získaný plyn se skládá z oxidu uhelnatého a uhlíčitého, vodíku a metanu.

Při pyrolýze je přístup kyslíku zamezen úplně. Veškerý energetický obsah je tedy uchován v podobě vzniklého pyrolýzního (bio) oleje, plynu a tuhého podílu (uhlíku).

Dále je znám způsob anaerobní fermentace, kdy dochází k rozkladu biomasy pomocí mikroorganismů, bez přístupu kyslíku. Tento proces zpracování trvá obvykle mnohonásobně déle než termochemická konverze. Pro výrobu kapalných biopaliv je možný způsob alkoholového kvašení (vzniká bioetanol), nebo přímé zpracování rostlinných olejů (bionafta) [3]. Nejčastější způsoby energetického využití biomasy uvádí obrázek 5.



Obrázek 5. Obvyklé způsoby energetického využití biomasy [12]

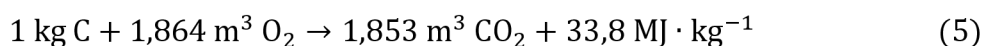
4.1 Spalování

Při spalování pevné částice musí nejprve dojít k odpaření vlhkosti, která je v určité míře součástí každého tuhého paliva. V první fázi se tedy současně zvyšuje teplota částice a dochází k postupnému odpařování vlhkosti. Při teplotách od 200 do 500 °C se uvolňuje prchavá hořlavina, jejíž hoření lze zpravidla pozorovat v podobě plamene. Při teplotách nad 450 °C začíná hořet i tuhý podíl, jenž může hořet až 90 % celkové doby potřebné pro spálení částice. Obě dvě hořlavé složky zpravidla hoří současně – na povrchu se tvoří hořící vrstva uhlíku a puklinami občas unikne prchavá hořlavina z nespáleného středu [3, 5].

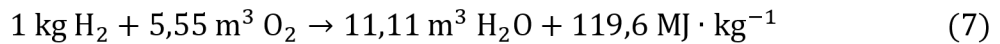
4.2 Reakce při spalování

Spálením 1 kg čistého uhlíku, vodíku či síry se uvolňuje teplo Q_C , Q_{H_2} či Q_S . Dochází k těmto reakcím [13]:

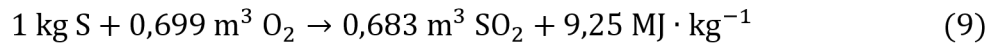
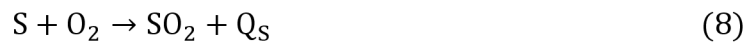
- o spalování uhlíku na oxid uhlíčitý,



- spalování vodíku na vodní páru,



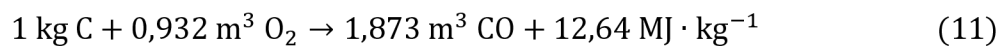
- spalování síry na oxid siřičitý.



Protože je obsah síry v biomase minimální, reakce (8) a (9) jsou minoritní a lze je zanedbat.

Při nedokonalém spalování nevznikají konečné produkty, ale vycházející spaliny stále obsahují hořlavé složky. Kromě toho, že vzniká jedovatý oxid uhelnatý CO, vzniká spalováním uhlíku jen asi třetina možné energie, nedokonalému spalování se tedy snažíme vyhýbat [2]:

- spalování (nedokonalé) uhlíku na oxid uhelnatý.



5 Plynné znečišťující látky

Při spalování jakéhokoli paliva se do okolí mimo tepla dostávají také další látky. Jednak to mohou být produkty spalování, jež nelze žádným způsobem z reakce vyloučit (CO_2 , H_2O), a jednak to mohou být látky vyloženě nežádoucí, jež mohou poškozovat zařízení kotle a ohrožovat životní prostředí včetně lidského zdraví. Látky, jež mají v určitých koncentracích a po určité době působení prokazatelný vliv na živé organismy, souhrnně označujeme jako polutanty [14].

Koncentrace těchto látek lze uvádět v hmotnostních či objemových jednotkách. Hmotnostní koncentrace se používá především v legislativních předpisech a ve zprávách Českého hydrometeorologického ústavu. Její jednotkou je $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, popřípadě $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. S objemovou koncentrací naopak pracuje většina měřicích zařízení. Vyjadřuje se v procentech, pro nízké koncentrace je vhodné použít jednotku ppm (z anglického parts per million, 100 % odpovídá $1\cdot 10^6$ ppm) či ppb (parts per billion, 100 % odpovídá $1\cdot 10^9$ ppb). Koncentrace je závislá na teplotě a tlaku, proto se zpravidla přepočítává na standardní podmínky ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $101,3\text{ kPa}$).

Pro převod mezi hmotnostní a objemovou koncentrací platí:

$$X \cdot \frac{M}{V_m} = Y \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \quad (12)$$

X [ppm] je objemová koncentrace dané látky,

Y [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] je hmotnostní koncentrace dané látky,

M [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] je molární hmotnost látky,

V_m [$\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$] je molární objem ideálního plynu, při $0\text{ }^\circ\text{C}$ a atmosférickém tlaku je jeho hodnota $22,4\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, mění se však s tlakem i teplotou.

Dosadíme-li do vzorce koncentraci v ppb, pak vyjde příslušná hmotnostní koncentrace v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [15].

Všechny polutanty jsou z atmosféry odstraňovány, velmi se však liší průměrná doba jejich setrvání v atmosféře. Ta se může pohybovat od několika dnů pro velmi reaktivní sloučeniny (SO_2) až po několik set let např. pro freony [14].

Hlavními principy odstraňování látek z ovzduší jsou:

- chemická reakce – reakce s dalšími prvky či sloučeninami v atmosféře,
- suchá depozice – záchyt látek zemským povrchem,
- mokrá depozice – vymývání deštěm či navázání se na kapičky vody při tvorbě oblaků [16].

5.1 Oxidy síry – SO_2 a SO_3

Oxid siřičitý SO_2 je bezbarvý, nehořlavý plyn štiplavého zápachu těžší než vzduch. Lidský čich rozpozná koncentrace SO_2 již při $0,3 - 1$ ppm. Oxid siřičitý vzniká v přírodě prakticky pouze vulkanickou činností, hlavním zdrojem jsou spalovací procesy, při nichž se síra v palivu naváže na kyslík a vytvoří molekulu SO_2 (viz kapitolu 4.2 Reakce při spalování). Malá část síry zůstává nespálena v tuhých zbytcích (popílek, struska) ve formě síranů [14]. Obsah síry v palivech se pohybuje od $1,2\%$ u nekvalitního hnědého uhlí po zanedbatelné množství u paliv plyných [2]. V biomase se obsah síry pohybuje do $0,3$ hmotnostních procent [3]. Oxid sírový SO_3 vzniká při spalování v mnohem menším množství (jen asi $1 - 2\%$, zbytek připadá na SO_2).

Oxid siřičitý reaguje nejprve s atomárním kyslíkem za přítomnosti slunečního svitu na oxid sírový



a ten následně velmi rychle reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku kyseliny sírové



Díky tomu je průměrná doba setrvání molekuly oxidu siřičitého v atmosféře poměrně krátká (asi 4 dny). Oxid siřičitý negativně působí na životní prostředí i zdraví člověka. Je příčinou kyselých dešťů, které způsobují úhyn ryb i celých lesních porostů. Účinek na člověka se projevuje především poškozením dýchacích cest a podrážděním očních spojivek. V roce 1952 způsobil v Londýně úmrtí až 4 000 obyvatel (tzv. Great Smog of London). Oba oxidy jsou z atmosféry vymývány mokrou i suchou depozicí buď v plynné podobě, nebo následně v podobě kyseliny sírové [14].

Ke snížení emisí oxidů síry je vhodné používat paliva s nízkým obsahem síry, popřípadě tento obsah nuceně snižovat. Při spalování sirnatých paliv (především uhlí) se vycházející spaliny odsiřují (nejčastěji suchou, polosuchou či mokrou vápno-vápencovou metodou) [15].

5.2 Oxidy dusíku a amoniak NH_3

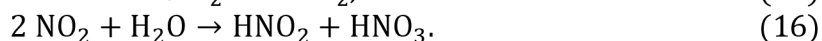
Jako oxidy dusíku se označuje celkem pět více či méně se vyskytujících plynných látek. Málo významné jsou oxid dusitý N_2O_3 (nad teplotou -78°C rozklad na $\text{NO} + \text{NO}_2$) a oxid dusičitý N_2O_5 (reakce s vodní parou na kyselinu dusičnou) [17].

Nejrozšířenějším (97 % hmotnosti všech dusíkatých sloučenin) je bezbarvý oxid dusný N_2O . Vzniká především bakteriálním rozkladem. Pro svou malou reaktivitu a žádné nepříznivé účinky na životní prostředí není považován za škodlivinu [14]. Ačkoliv je jeho průměrná koncentrace v atmosféře jen asi 0,25 ppm (1600× nižší než CO_2), má významný podíl na oteplování planety skleníkovým efektem. Jeho schopnost absorbovat infračervené záření je totiž více než 200× vyšší než u oxidu uhličitého [18].

Nejsledovanějšími jsou oxid dusnatý NO (bezbarvý, bez zápachu) a dusičitý NO_2 (červenohnědý, dráždivý), souhrnně označované jako NO_x . Přirozeně pochází zejména z bakteriální a vulkanické činnosti, antropogenně pak z energetických procesů, dopravy a chemické výroby [14]. Pro jejich vznik při spalovacích procesech je nutná zejména vysoká teplota, zhruba nad 1000°C . Lokálně však mohou vznikat i v případě, že je průměrná teplota ohniště pod touto teplotou. Se zvyšující se teplotou pak rychle rostou i emise NO_x . Podle zdroje dusíku pro vznik těchto sloučenin rozlišujeme:

- termický NO , při teplotách nad 1200°C dusík z přiváděného vzduchu přímo oxiduje s kyslíkem dle rovnice $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$,
- palivový NO , oxiduje se dusík přivedený v palivu při teplotách $800 - 1200^\circ\text{C}$,
- promptní (rychlý) NO , vzniká u uhlovodíkových paliv přes kyanové sloučeniny a kyanovodík HCN , jeho podíl na vzniku NO je obvykle zanedbatelný [18].

Při vysokých spalovacích teplotách tedy vzniká především NO (90 – 95 objemových procent). Ten však záhy oxiduje na NO_2 dle rovnice (15), následnou reakcí s vodní parou vzniká kyselina dusitá a dusičná:



Zatímco kyselina dusitá se opět rozpadá na NO_x , HNO_3 a vodu [17], kyselina dusičná je vymývána z atmosféry srážkami či sedimentací, čímž přispívá k tvorbě kyselých dešťů. Oxid dusičitý se působením UV záření může opět rozkládat na oxid dusnatý:



Díky tomu je v atmosféře stále přítomno určité množství jak NO_2 , tak i NO . Oba oxidy působí zejména na dýchací orgány, kde mohou přispívat ke vzniku nádorových onemocnění. Při vyšších koncentracích se váží na hemoglobin a zhoršují tak přenos kyslíku [14].

Snížit emise NO_x lze buď omezením jejich vzniku (tzv. primární metody) nebo denitrifikací spalin (sekundární metody). Mezi primární metody patří snížení teploty v ohništi, omezení přívodu kyslíku a zkrácení doby setrvání v pásmu vysokých teplot. Denitrifikaci rozumíme využití metody selektivní katalytické (SCR) a nekatalytické (SNCR) redukce. V obou případech reaguje čpavek či močovina s NO , produktem je molekulární dusík N_2 a vodní pára H_2O [18]. Dominantním mechanismem vzniku NO_x z biomasy je z palivového dusíku, jeho obsah je však pouze 0,2 – 1 hmotnostní procento [3].

Amoniak NH_3 vzniká při podobných procesech jako výše uvedené NO_x . Tento bezbarvý plyn s typickým zápachem je cítit při koncentraci okolo 55 ppm, od několika tisíc ppm je již toxický. Z atmosféry je odstraňován především neutralizací plynnými složkami za vzniku amonných solí [14].

5.3 Ozon O_3

Ozon je světle modrý, velice reaktivní plyn, jehož koncentrace v atmosféře se výrazně mění s nadmořskou výškou. V troposféře se jeho koncentrace pohybuje od 0,02 do 0,05 ppm, ve stratosféře (konkrétně ozonosféře, s maximem ve výšce asi 23 km nad zemským povrchem) je to až 8 ppm. Stratosférický ozon vzniká ve vysokých výškách působením krátkovlnného (UVC) záření Slunce:



kde M může být N_2 či O_2 . Ke vzniku přízemního ozonu je místo atomárního kyslíku z rovnice (18) použit kyslík z rovnice (17). Antropogenní ozon tedy nevzniká přímo při spalování, ale až sekundárně, z oxidů dusíku. Reakce (17) a (19) jsou typické pro vznik fotochemického smogu.

V přízemní vrstvě je ozon nežádoucí škodlivinou, neboť již při 1 ppm jej lze považovat za toxický. U člověka dochází nejprve k dráždění očí, kašli a bolestem hlavy, později k poškození dýchacího ústrojí. Negativně působí také na vegetaci. Stratosférický ozon je naproti tomu životně důležitou složkou atmosféry, bez níž by veškeré živé organizmy byly vystaveny působení nebezpečného UVB záření. Ozon je také jedním z významnějších skleníkových plynů [14].

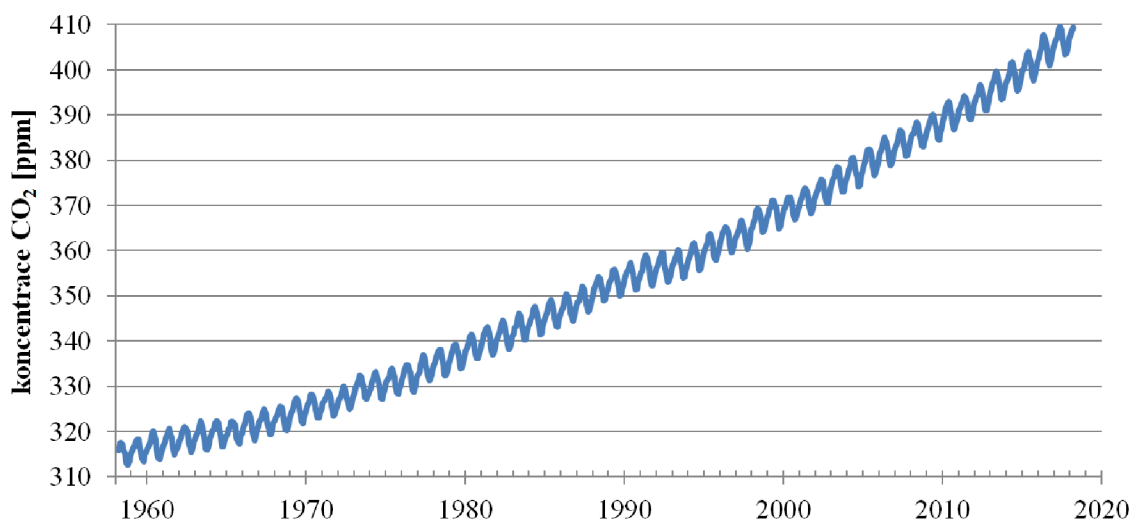
5.4 Oxidy uhlíku – CO a CO_2

Oxid uhličitý CO_2 je bezbarvý plyn těžší než vzduch, jež je nezbytnou složkou dýchání všech živých organismů. Mimo tyto procesy se uvolňuje při vulkanické činnosti, rozkladu živé hmoty a z antropogenního hlediska především spalováním uhlíkatých (organických) paliv. V troposféře nepodléhá žádným chemickým reakcím (mimo fotosyntézu rostlin) a rozložen může být až ve stratosféře podobně jako oxid dusičitý v reakci (17):



Oxid uhličitý není považován za škodlivinu (ačkoli při velmi vysokých koncentracích, například ve vnitřních prostorech, se může dostavit únava, bolesti hlavy a teprve od zhruba 4 objemových procent ztráta vědomí [19]). Velká pozornost je mu však věnována jako jednomu z hlavních skleníkových plynů [14].

V roce 1958 byla na Havajských ostrovech na vrcholu sopky Mauna Kea spuštěna observatoř měřící průměrné koncentrace CO₂ v atmosféře. Na obrázku 6 je zřetelně vidět, že od počátku měření (respektive již od počátku průmyslové revoluce) koncentrace CO₂ neustále stoupá. Drobné roční výkyvy jsou způsobeny především lesy severní polokoule (lokální maximum vždy připadá na období okolo května, tj. počátek vegetačního období) [20].



Obrázek 6. Vývoj koncentrace CO₂ v atmosféře [21]

Protože je CO₂ přirozeným produktem spalování uhlikatých paliv, omezení jeho emisí proto není snadné. Jednou z možností je spalování biomasy, neboť ta během svého života přijme právě tolik CO₂, kolik se následným spálením (ale i přirozeným rozkladem) uvolní [7]. Další možnost je sledovat měrné emise CO₂ vztažené na jednotku uvolněného tepla. Z takového porovnání vychází nejlépe zemní plyn, nejhůře hnědé uhlí (až dvojnásobné emise CO₂ na kilowatthodinu) [15].

Nedokonalým spalováním uhlíku (bez dostatku kyslíku) vzniká oxid uhelnatý CO. Taková situace je nežádoucí a v průmyslových topeništích zpravidla nenastává. Může se však vyskytnout u lokálních topenišť (nenávrhový stav, nezkušená obsluha, apod.) či výfukových plynů automobilů. V uzavřených prostorech je CO velice nebezpečný plyn, jež zabraňuje přenosu kyslíku do organismu – dochází k dušení [14]. Ve venkovním prostředí CO oxiduje na CO₂, popřípadě je zachycen bakteriemi. Koncentrace CO v atmosféře pravděpodobně nestoupá [15].

5.5 Polycyklické aromatické uhlovodíky

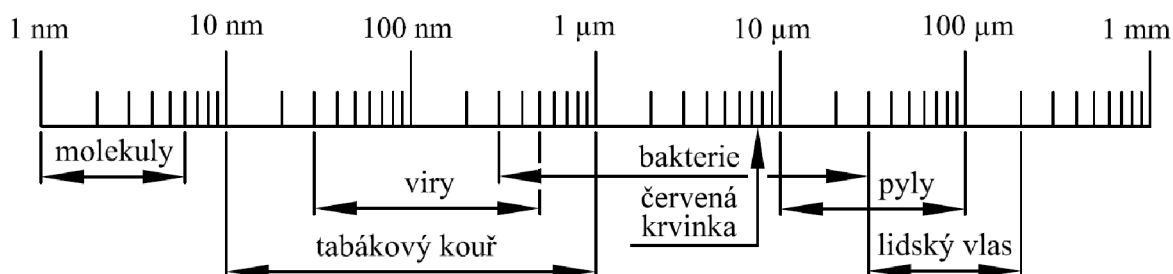
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou skupinou organických látek, skládající se z atomů uhlíku a vodíku. Vznikají především jako důsledek nedokonalého spalování v energetice, průmyslu a dopravních prostředcích. Ze spalovacího procesu odcházejí společně se spalinami, v nichž kondenzují na sazích a prachových částicích. V této podobě mohou být vdechnuty člověkem či jiným živočichem a dle velikosti částice se mohou dostat až do plicních sklípků či přímo do krevního řečiště (viz kapitolu 6.1 Účinky TZL na člověka). Jelikož se často jedná o látky prokazatelně karcinogenní, je žádoucí snižovat emise jak tuhých znečišťujících látek, tak i samotných PAU [14]. Mezi zástupce patří například benzo[*a*]pyren, na jehož emisích se až z 97 % podílí lokální vytápění domácností [22].

6 Tuhé znečišťující látky

Mezi tuhé znečišťující látky (TZL) řadíme velké množství látek neživých (prach vzniklý erozí zemského povrchu, popel z lesních požárů, prach ze spalovacích procesů či mletí) i živých (pyly, bakterie, viry, části drobných živočichů) bez specifického složení. Významné jsou zdroje antropogenní a to především spalování fosilních paliv, doprava a různé technologické procesy [23]. Za antropogenní zdroj lze rovněž považovat odstranění vegetačního příkrovu a následnou větrnou erozi půdy, což je jinak zdroj přírodní. TZL v ovzduší také odráží sluneční záření a způsobují ochlazování planety, i když tento efekt není tak významný jako oteplování způsobené skleníkovými plyny [14].

Také je třeba rozlišovat pojmy prach a aerosol. Oba označují drobné tuhé částice rozptýlené v klidném vzduchu, ale zatímco aerosol lze označit za stabilní systém, v němž mají TZL zanedbatelnou sedimentační rychlost, prachové částice mají tendenci se časem usazovat. Tento efekt je silně závislý na velikosti částice, ale také na její hustotě a hustotě vzduchu. Hranice mezi prachem a aerosolem se uvádí okolo 1 μm .

Velikost TZL se pohybuje ve velmi širokém rozmezí od zhruba 0,1 nm (velikost atomů) po 1 mm. Obvyklé velikosti částic znázorňuje obrázek 7.



Obrázek 7. Obvyklé velikosti částic [14]

Z hlediska vlivu na zdraví člověka se rozlišují různé frakce TZL, např. PM_{10} , což jsou částice menší než 10 μm schopné proniknout až do dolních cest dýchacích. Zhruba 90 % celkové hmotnosti TZL je právě ve frakci PM_{10} . Dále se stanovuje frakce $\text{PM}_{2,5}$, jejíž částice se často usazují až v plicních sklípcích, PM_1 a ultrajemné částice $\text{PM}_{0,1}$. V ČR jsou v ovzduší v současnosti běžně měřeny koncentrace PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$, vzácně i PM_1 . Spalování dřeva produkuje obecně jemnější částice než hnědé uhlí, až 90 % částic ze dřeva spadá do $\text{PM}_{2,5}$.

Celkové množství emitovaných TZL se skládá jednak z primárně vzniklých částic a jednak z částic vzniklých sekundárně, z tzv. prekurzorů, kterými mohou být například oxidy dusíku a síry. Významně se projevují také resuspendované (znovuzvířené) částice, a to zejména ve městech vlivem dopravy [23].

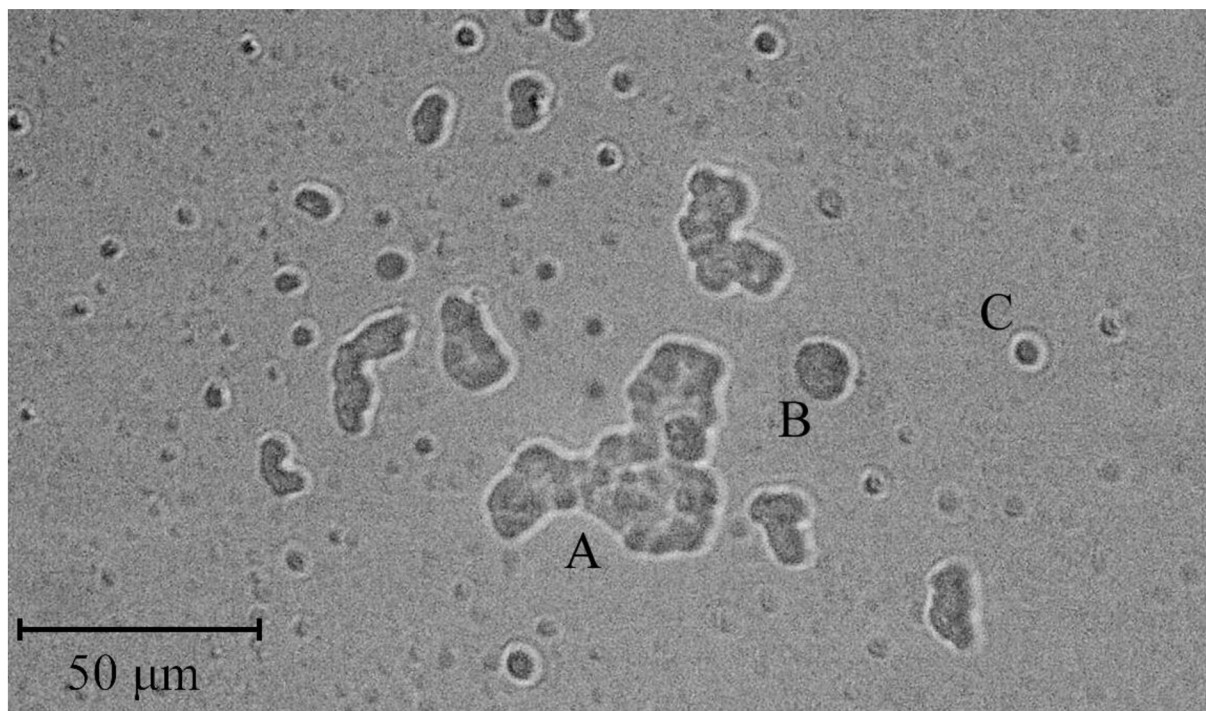
Obsahuje-li vzorek částice v pouze velmi úzkém rozmezí velikostí, lze jej označit jako monodisperzní. V okolním vzduchu se však běžně vyskytují částice všech velikostí, takový systém se pak nazývá polydisperzním. V takovém případě je nutné znát i poměrné zastoupení jednotlivých velikostí. Částice také často mívají nepravidelný tvar. Proto se zavádí tzv. ekvivalentní průměr částice, což je fiktivní částice mající stejné vlastnosti jako částice skutečná (stejná pádová rychlost, schopnost přijímat náboj apod.). Veškeré následující hodnoty průměrů částic značí právě ekvivalentní průměr.

Tuhé znečišťující látky jsou z ovzduší odstraňovány především depozicí a to jak mokrou, tak i suchou. Na dobu setrvání v atmosféře má velký vliv především velikost částice (větší částice sedimentují rychleji, drobnější se mohou udržet v atmosféře po velice dlouhou dobu). Vliv má také nadmožská výška, nad hranicí troposféry se nevyskytují oblaka a mokrá depozice tedy není možná. Čím blíže je částice zemskému povrchu, tím snadněji se zachytí

o povrch či jiné objekty. U TZL také často dochází ke koagulaci (shlukování). Zejména částice pod $0,1 \mu\text{m}$ mají velkou tendenci koagulovat, a tudíž se jejich počet v ovzduší rychle snižuje. Částice větší než $0,3 \mu\text{m}$ pak fungují jako akceptory těchto částic. S růstem částice se zvyšuje schopnost sedimentovat [14].

Jemné částice menší než $2,5 \mu\text{m}$ a částice větší se obecně liší a to jak složením, tak i původem. Jemná frakce bývá rozpustná, kyselého charakteru, vznikající buď spalováním či kondenzací organických či kovových par. Hrubá frakce je oproti tomu zásaditá a převážně nerozpustná. Vznikají nekontrolovaným spalováním či větrem (eroze, zvíření prachu). Je zřejmé, že jemná frakce vzniká především lidskou činností [14]. Složením se jedná o sírany, amonné iony, uhlík v organických sloučeninách a elementární uhlík u jemné frakce, hrubá frakce jsou pak sloučeniny křemíku, vápníku, železa a většina bioaerosolu (pyly, části rostlin) [24].

Příklad částic vzniklých spalováním dřeva ukazuje obrázek 8. Jedná se o částice zachycené ve vazelině na impaktoru během jednoho z experimentů, popsanych v pozdější části této práce. Neobvykle velká částice A má délku $58 \mu\text{m}$ a je zřetelně vidět, že vznikla koagulací menších částic. Kulová částice B má průměr právě $10 \mu\text{m}$. Částice C pak má se svým průměrem $4,3 \mu\text{m}$ asi 50% šanci se po vdechnutí usadit až v plicních sklípcích (viz následující kapitola).

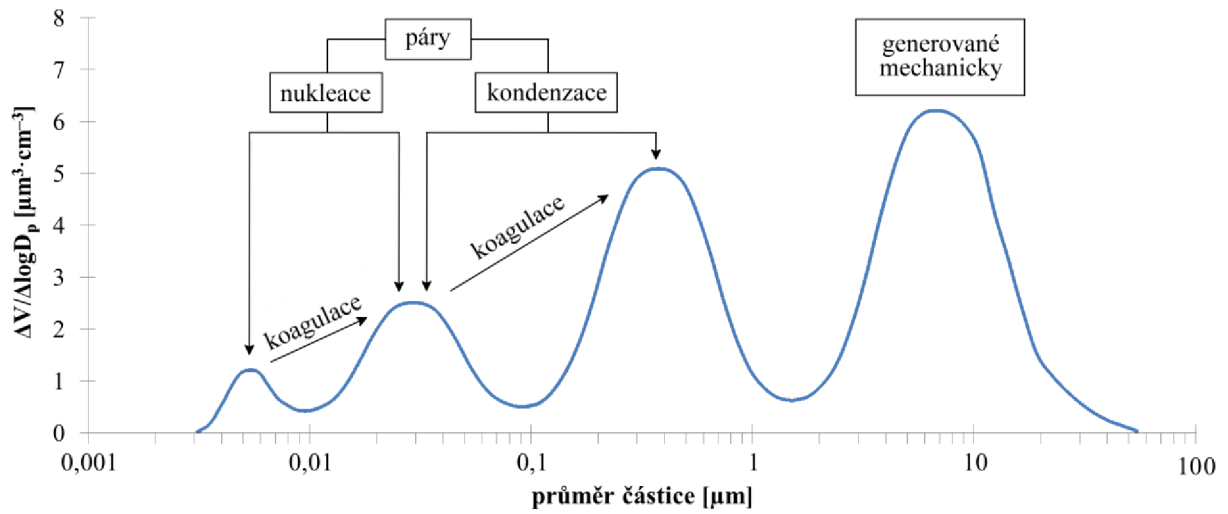


Obrázek 8. Příklad částic vzniklých spalováním biomasy, pořízeno mikroskopem Keyence VHX-5000, zvětšeno $1000\times$

Počet částic není v celém spektru velikostí stejný. Ukazuje se, že částice mají tendenci se primárně vyskytovat v určitém rozmezí velikostí (viz obrázek 9). Byly pozorovány čtyři takové oblasti, které se označují jako mody [23]:

- mod hrubých částic – má vrchol mezi $5 - 30 \mu\text{m}$ a je způsobován především mechanicky
- mod akumulární – má vrchol mezi $0,15 - 0,5 \mu\text{m}$, v tomto modu se obvykle nachází největší počet částic
- mod Aitkenův – má vrchol mezi $10 - 100 \text{nm}$ a je způsoben růstem malých částic kondenzací či koagulací

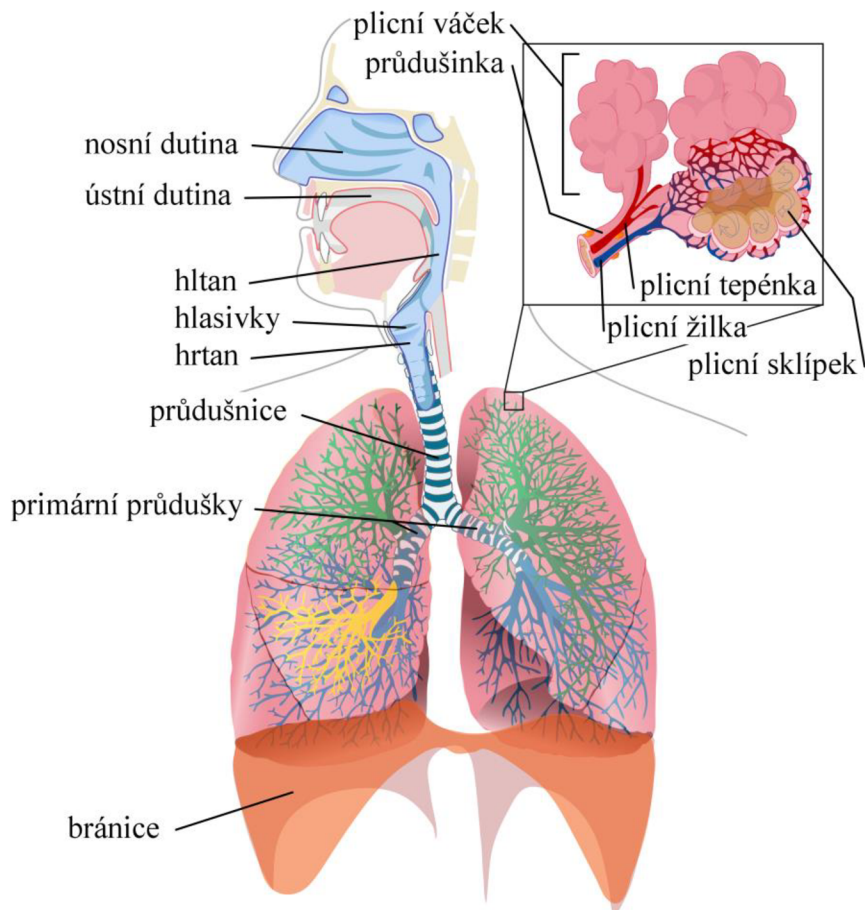
- mod nukleační – má vrchol mezi 3 – 10 nm a jeho částice vznikají především při spalovacích procesech či tavení rud kondenzací a následně jsou formovány koagulací, tyto částice jsou velmi reaktivní a z troposféry mizí během minut



Obrázek 9. Idealizovaná distribuční křivka z dopravní lokality dle klasifikace Českého hydrometeorologického ústavu [23]

6.1 Účinky TZL na člověka

Dýchací soustava člověka se skládá z nosní (či ústní) dutiny, hltanu, hrtanu, průdušnice, průdušek, průdušinek, a konečně plicních sklípků, ve který probíhá samotná výměna plynů (viz obrázek 10). Počínaje průduškami, začínají se dýchací trubice dělit vždy na dvě dceřiné větve, z nichž jedna je zpravidla menší a pokračuje pod menším úhlem. Tímto dělením je dosaženo exponenciálního nárůstu počtu trubic a tím i zvětšení plochy výměny plynů. Podle zvolené trasy mezi průdušnicí a plicními sklípků nastává 7 až 24 dělení [25].



Obrázek 10. Dýchací soustava člověka [26]

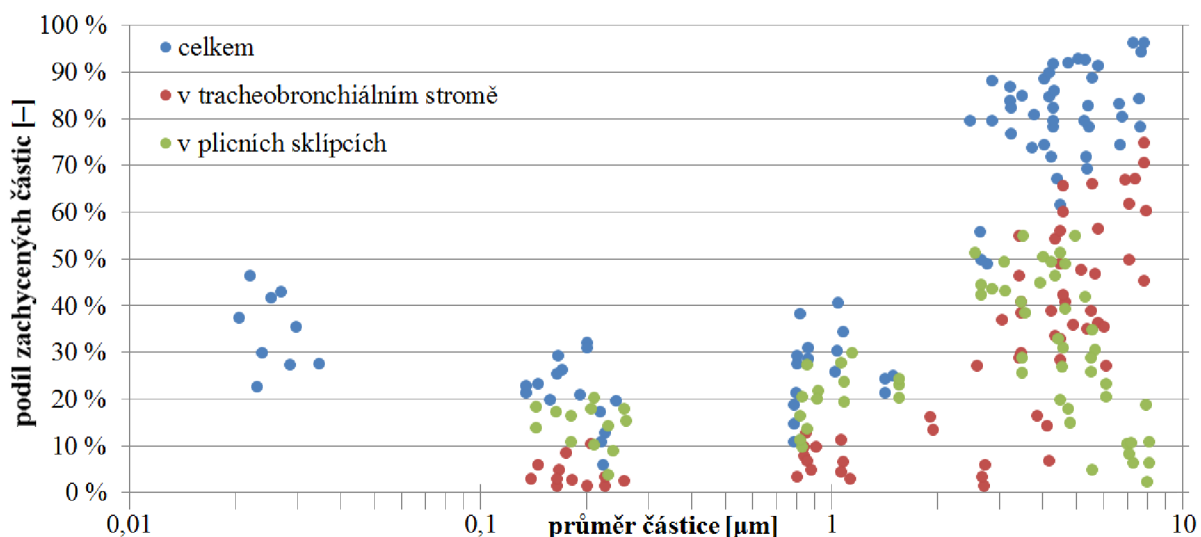
Účinek TZL na člověka závisí především na velikosti částic. Částice průměru nad $3 \mu\text{m}$ se zachycují již v horních a dolních cestách dýchacích a nedostanou se tak do citlivých plicních sklípků. V těchto oblastech existuje pět mechanismů depozice:

- nárazem – jelikož hmotnější částice nedokáží měnit svůj směr tak snadno jako plyn, setrvačností pokračují v přímé dráze a zachytí se o stěnu, dominantní způsob v průduškách
- gravitační usazování – při nízkých rychlostech proudění se již projevuje i gravitační síla, především v nejdlehlších dýchacích cestách
- fyzické zachycení – částice je větší než průměr dýchacího kanálu, takto mohou být zachyceny zejména výrazně protáhlé částice delší než $10 \mu\text{m}$
- elektrostaticky – čerstvě vytvořené částice či kapičky sprejů mohou být elektricky nabitě a usazovat se tak na stěnách dýchacích cest
- difuzí – u nejmenších částic ($< 0,5 \mu\text{m}$) dochází k náhodným srážkám s molekulami plynu (Brownův pohyb), některé částice tak mohou být vrženy na stěny, s klesající velikostí částice roste význam difuze

První dva mechanismy jsou významné především u větších částic (nad 1 μm), neboť jejich vliv závisí na hmotnosti částice. Naopak pro částice menší než 0,5 μm jsou prakticky zanedbatelné. Na zachycení nárazem má vliv úhel rozdělení dýchacích cest, zatímco délka vzduchové trubice nehraje roli. U gravitačního usazování je tomu přesně naopak. Vliv má také rychlost proudění, kdy vyšší rychlost zvýší význam zachycení nárazem. Rychlým, mělkým dýcháním tak lze ochránit citlivé plicní sklípky, nicméně k zachycování částic bude docházet v malé konkrétní oblasti, což zvyšuje riziko rakoviny plic.

Přestože existuje několik studií nabízejících modely pro usazování částic v jednotlivých částech dýchací soustavy, jejich pravdivost je pouze přibližná. Nejpřesnější výsledky podávají experimenty na dobrovolnících. Na obrázku 11 je vidět značná rozptýlenost výsledků, což souvisí s jedinečností dýchacího traktu každého člověka. Přesto je možné vysledovat, že v tracheobronchiálním stromě (tj. v průdušnici, průduškách a průdušinkách) dochází k usazování především největších částic. Ty mohou proniknout i do plicních sklípků, v těchto se však usazují i částice menší. S klesající velikostí částice klesá i pravděpodobnost usazení, u nejmenších částic (pod 100 nm) pak dochází k opětovnému vzrůstu.

Zmíněné experimenty na dobrovolnících byly provedeny při dýchání ústy. Dýchání nosem poskytuje plicím větší ochranu, neboť dochází k četným záchytům na chloupkách v nose a na stěnách nosohltanu. U částic menších 100 nm není patrný žádný rozdíl, částic velikosti okolo 4 μm se ale v plicních sklípcích usadí jen asi 25 % oproti 50 % při dýchání ústy.



Obrázek 11. Podíl zachycených částic v dýchacím traktu člověka, z různých experimentů [25]

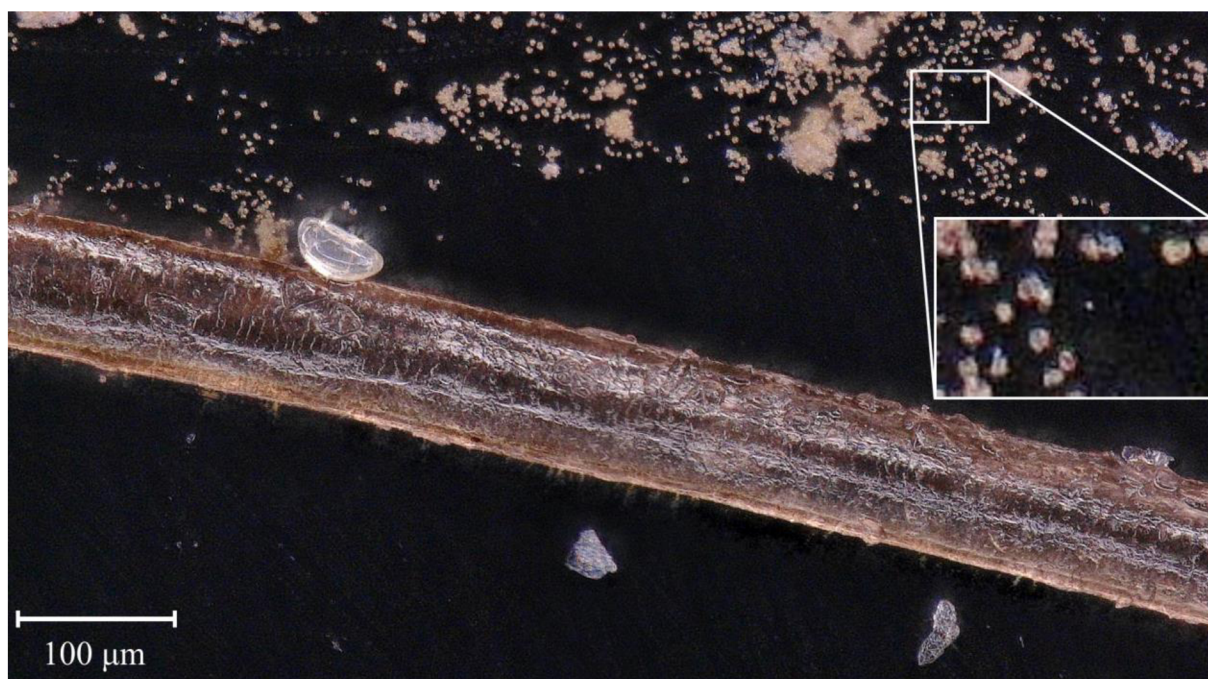
V plicích člověka se tak neustále usazuje obrovský počet částic. Dýchací cesty však naštěstí disponují účinnou samočisticí schopností. Většina stěn dýchací soustavy je pokryta řasinkovým epitelem. Řasinky jsou asi 5 μm dlouhé výrůstky protáhlého tvaru, na jejichž koncích je rozprostřen tenký film hlenu. Svým vlněním (až 1000 \times za minutu) posouvají řasinky hlen směrem k hltanu, kde je následně spolknut či vykašlán. Jen pro představu, rychlost tohoto transportu je 5 – 10 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ v průdušnici, v nejmenších ořasených cestách se předpokládá asi 10 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. V odlehlejších částech plic však nemusí být vrstva hlenu souvislá. Pokud částice dopadne mimo tuto vrstvu, setrvává zde, dokud ji nesetře následující postupující vrstva, nebo může být fagocytována (pohlčena speciální buňkou).

Samotné plicní sklípky řasinkami pokryty nejsou. Ochrana před částicemi je zajištěna alveolárními makrofágy. Tyto 11 μm velké buňky pohlčují, neutralizují a rozkládají patogenní částice. Některé anorganické částice však nejsou tyto buňky schopny rozložit, zůstávají v nich uvězněny a ze sklípků mohou být vyloučeny, pokud se makrofág dostane až k ořaseným

průdušinkám. Tento proces je však dosti pomalý, a jelikož makrofágové žijí jen několik týdnů, může cestou k hltnu dojít k uvolnění částice. Tímto způsobem může částice kolovat velmi dlouhou dobu, čímž se zvyšuje její toxický účinek. Onemocnění jako například silikóza (vdechování oxidu křemičitého SiO_2) či azbestóza jsou způsobeny tím, že makrofág je zabit pokoušeje se rozložit tyto toxické látky. Tím do okolí vypustí vlastní trávicí enzymy, jež mohou naleptávat stěny plicní tkáně. Pokud je počet částic v plicních sklípcích příliš vysoký, zpomaluje se čistící mechanismus a v extrémním případě je pohyb makrofágů zcela znemožněn. Částice také mohou být zachyceny samotnou tkání, kde zůstávají navždy uvězněny [25].

Tuhé znečišťující látky mají bezprahový účinek, což znamená, že jakákoliv expozice může přinést zdravotní rizika. Pokud částice prachu nemají žádné specifické biologické účinky na organismus, hovoříme o prachu biologicky inertním. Ten (není-li odstraněn některým z čistících mechanismů) způsobuje prosté zaprášení plic a snižuje tak funkčnost plic. Přesto mnohem nebezpečnější účinek polétavého prachu spočívá v jeho schopnosti na sebe adsorbovat další polutanty (SO_2 , benzo[*a*]pyren, těžké kovy), které se tak snadněji dostávají do organismu. Z tohoto hlediska jsou mnohem závažnější menší částice, neboť více malých částic má poměrně větší povrch než jedna velká. Částice nad $100\ \mu\text{m}$ poměrně rychle sedimentují a snižuje se tak pravděpodobnost jejich vdechnutí [14].

Příklad částic, s nimiž se naše tělo běžně dostává do styku, je na obrázku 12. Zobrazený lidský vlas má šířku $88\ \mu\text{m}$. V levé části je na něj přilepeno pylové zrno narcisu (*Narcissus*) o rozměrech $58 \times 31\ \mu\text{m}$. Pod vlasem jsou pak dvě částice prachu rozměrů 31×29 a $44 \times 15\ \mu\text{m}$. Drobné kuličky v horní části jsou výtrusy pýchavky obecné (*Lycoperdon perlatum*) o průměru $3 - 4\ \mu\text{m}$. Miniaturní částice neznámého původu ve zvětšeném výřezu je se svým průměrem $1\ \mu\text{m}$ již na hranici rozlišitelnosti daného mikroskopu.



Obrázek 12. Člověkem běžně vdechované částice v porovnání s lidským vlasem, pořízeno mikroskopem Keyence VHX-5000, zvětšeno $500\times$

7 Ochrana ovzduší

Atmosféru naší planety rozhodně nelze označit za stálou. Od jejího vzniku neustále prochází změnami, jež pokračují dodnes. S rozvojem civilizace a techniky se však stále více začíná projevovat vliv člověka na tyto změny. Dnes velmi diskutovaným je například vzestup koncentrace oxidu uhličitého. To samo o sobě není ničím neobvyklým, jeho koncentrace kolísá neustále, pravděpodobně nikdy však nestoupala tak rychle jako v posledních desetiletích. Ani před industrializací však atmosféra nebyla čistou. Existuje mnoho přírodních procesů, které ovzduší znečišťují podobně, jako lidská činnost. Jsou to například vulkanické erupce, lesní požáry, eroze půdy, rozklad biomasy, apod. Logickým cílem však zůstává minimalizování vlivů antropogenní činnosti.

Lidské poznání nebylo vždy na tak vysoké úrovni, jako je dnes a naši předci si pravděpodobně ani neuvědomovali vliv znečištění ovzduší na lidské zdraví. Jako jedni z prvních jej pak začali pocítovat obyvatelé Anglie, kde se uhlí odedávna používalo k vytápění. Již ve 14. století se zde vykytují opatření na ochranu ovzduší (zákaz topení uhlím ve městech), v 17. století se objevuje první názor, že na zdraví obyvatel Londýna má přímý vliv právě znečištěný vzduch. Na počátku 20. století se objevují první katastrofy s velkým počtem obětí, u nichž lze doložit vliv znečištění (smog v údolí řeky Mázy v Belgii v roce 1930, Donorský smog v Pensylvánii v roce 1948, Velký Londýnský smog v roce 1952 atd.). Až v té době se začíná ochraně ovzduší věnovat zvýšená pozornost [14].

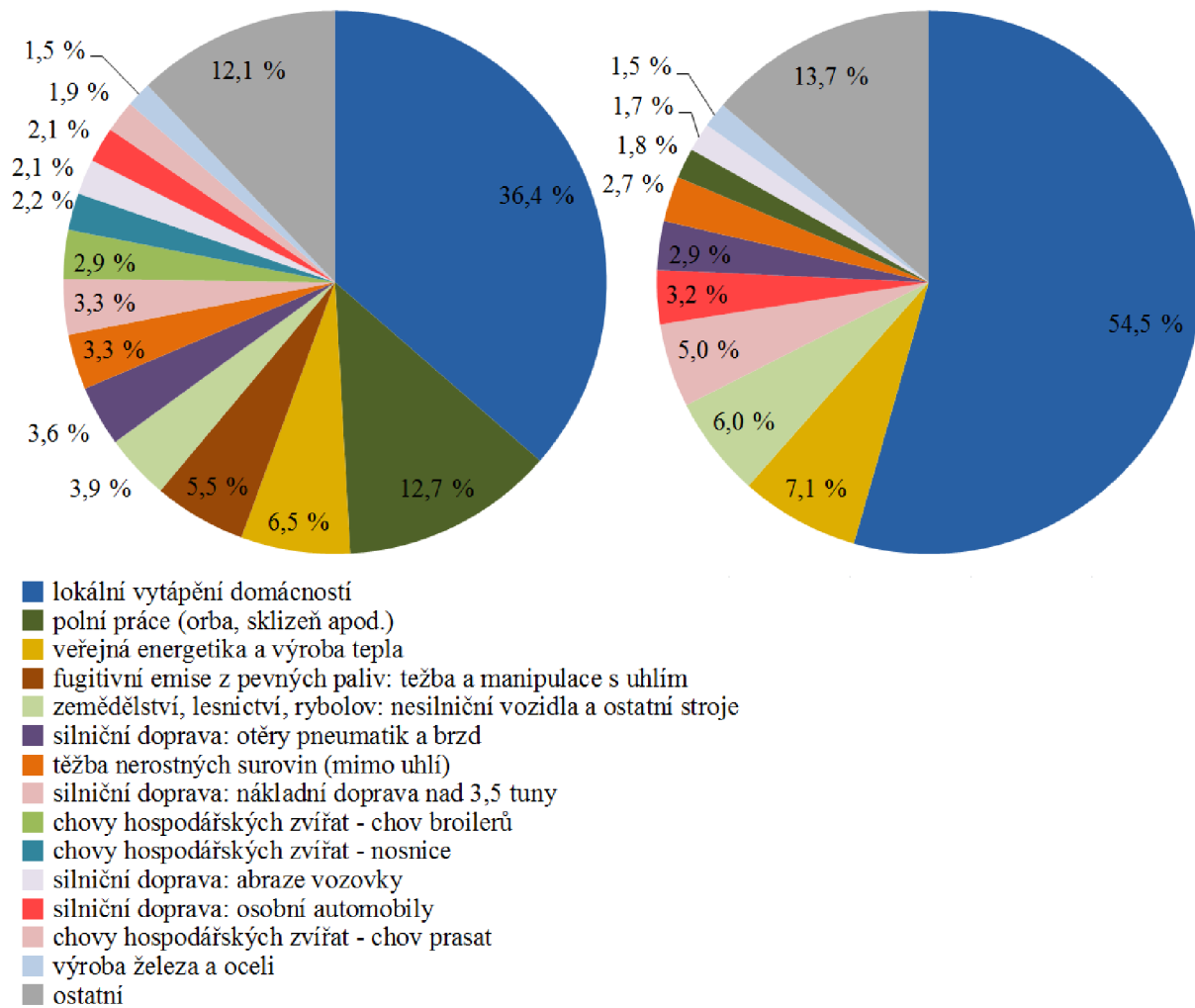
Z hlediska ochrany ovzduší lze sledovat jak množství látek do ovzduší vypuštěné (emise), tak i látky v ovzduší již přítomné (imise). Je zřejmé, že emise mají na imise přímý vliv, i když tato závislost nemusí být lineární. Například emise TZL v ČR klesly od roku 1980 z 1267 kt·rok⁻¹ na 38 kt·rok⁻¹ v roce 2013, ale průměrná roční koncentrace v Ostravě klesla ze 105 μg·m⁻³ jen na 40 μg·m⁻³ [22, 27, 28].

7.1 Emisní limity v ČR

Maximální přípustné množství znečišťující látky vypouštěné do ovzduší v současnosti stanovuje vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 415/2012 Sb. s účinností od 1. 12. 2012. Určení limitu pro konkrétní zařízení je poměrně komplexní problém, neboť vyhláška stanovuje rozdílné hodnoty v závislosti na technologickém postupu, typu paliva, výkonu zařízení, době uvedení do provozu apod. Rovněž je zde uvedeno, za jakých podmínek a jakým postupem se tyto emisní hodnoty musí měřit.

Obecně lze říci, že technologie spalování tuhého paliva produkuje největší množství prachu a dané limity jsou pak méně přísné než např. u kapalných či plyných paliv, u kterých se pro nižší výkony zařízení ani žádné limity neuvádějí. Zároveň platí mnohem přísnější podmínky pro zařízení větších výkonů. Aktuální limity se také průběžně mění, jak postupně vcházejí v platnost další části výše zmíněné vyhlášky [29].

Z šetření ČHMÚ (obrázek 13) vyplývá, že na tvorbě TZL se podílí z největší části lokální vytápění domácností, a to jak na PM₁₀, tak i na PM_{2,5}. Na tvorbu větších částic mají nezanedbatelný vliv také polní práce, které drobnější částice téměř netvoří, a chov hospodářských zvířat. Celková doprava se na tvorbě částic podílí 11,1 % a 14 % pro PM₁₀, resp. PM_{2,5} [22].



Obrázek 13. Podíl sektorů na celkových emisích PM₁₀ (vlevo) a PM_{2,5} (vpravo) v roce 2015 [22]

7.2 Imisní limity v ČR

Vliv každé znečišťující látky na člověka a životní prostředí je rozdílný, proto je nutné pro každou takovou látku stanovit vlastní hodnotu imisního limitu. Ta se uvádí zpravidla v mikrogramech na metr krychlový venkovního vzduchu a to při atmosférickém tlaku a 0 °C. Dalším parametrem je pak doba průměrování, která odlišuje krátkodobé koncentrace od dlouhodobých. U vybraných látek se také připouští určitý počet překročení daného limitu.

Zákon č. 201/2012 Sb. rozlišuje imisní limity pro ochranu zdraví lidí, pro ochranu ekosystémů a vegetace, pro celkový obsah znečišťujících látek v částicích PM₁₀ pro ochranu zdraví lidí a pro troposférický ozon. Vybrané imisní limity uvádí tabulky 1 a 2 [30].

Tabulka 1. Imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [30].

		doba průměrování	imisní limit	maximální počet překročení
oxid siřičitý	SO ₂	1 hodina	350	24
oxid siřičitý	SO ₂	24 hodin	125	3
oxid dusičitý	NO ₂	1 hodina	200	18
oxid dusičitý	NO ₂	1 kalendářní rok	40	0
oxid uhelnatý	CO	maximální denní osmihodinový průměr	10000	0
PM ₁₀		24 hodin	50	35
PM ₁₀		1 kalendářní rok	40	0
PM _{2,5}		1 kalendářní rok	25	0

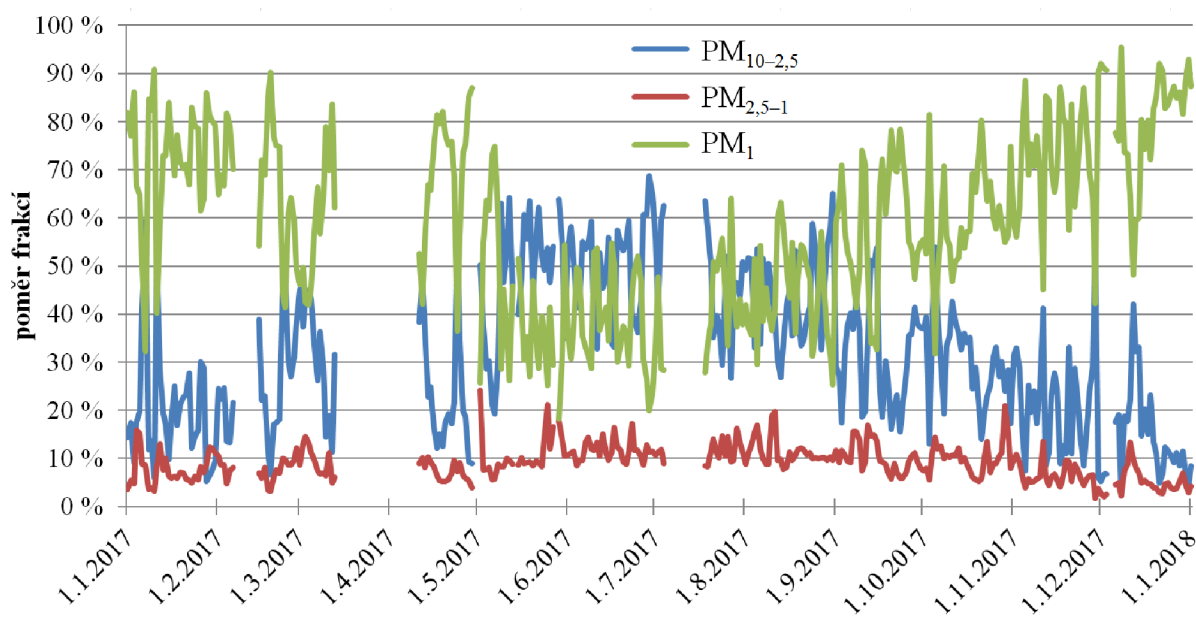
Tabulka 2. Imisní limity pro celkový obsah znečišťující látky v částicích PM₁₀ vyhlášené pro ochranu zdraví lidí v $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [30].

		doba průměrování	imisní limit
arsen	As	1 kalendářní rok	6
kadmium	Cd	1 kalendářní rok	5
nikl	Ni	1 kalendářní rok	20
benzo[<i>a</i>]pyren	C ₂₀ H ₁₂	1 kalendářní rok	1

V roce 2016 došlo k překročení 24hodinového imisního limitu v případě PM₁₀ na 1,4 % území se 7,3 % obyvatel, roční koncentrace byla překročena na jediné měřicí stanici. Limit pro PM_{2,5} byl překročen na 0,5 % území s cca 3 % obyvatel. Limity pro imise těžkých kovů jsou v ČR běžně dodržovány, výjimečně dochází k překročení na jednotkách stanic v letech se zhoršenými rozptylovými a meteorologickými podmínkami. Ty mají vliv i na koncentrace tuhých znečišťujících látek a proto je pro porovnání vhodnější uvádět víceroční (nejčastěji pětileté) průměry.

Naproti tomu benzo[*a*]pyren je látkou, u které nejčastěji dochází k překročení limitu a to i mnohonásobně (např. v Ostravě-Radvanicích to bylo v roce 2016 devítinásobně). Imisní limity byly v daném roce překročeny na 25,6 % území s 55,7 % obyvateli.

Limity pro PM₁ zatím nejsou zákonem stanoveny, jsou pouze měřeny na 14 lokalitách [22]. Z měření ČHMÚ však vyplývá, že tato frakce obsahuje více než polovinu hmotnosti částic schopných proniknout až do dýchací soustavy člověka. Obrázek 14 ilustruje poměr mezi jednotlivými frakcemi v průběhu roku na stanici Brno – Svatoplukova. Několikrát došlo k přerušení měření a data tedy nejsou k dispozici. Je patrný nárůst poměru nejjemnějších částic během topné sezóny, způsobený především spalováním fosilních paliv pro vytápění. V létě se naopak zvyšuje podíl hrubé frakce, což souvisí se zahájením polních prací a zvýšeným počtem biogenních složek v ovzduší. Tyto poměry se budou lišit v závislosti na lokalitě [22].



Obrázek 14. Hmotnostní poměr jednotlivých frakcí TZL v průběhu roku 2017 na stanici Brno – Svatoplukova (dopravní lokalita) [31]

7.3 Metody měření emisí TZL

Podle § 6 zákona č. 201/2012 Sb. jsou provozovatelé významnějších zdrojů znečišťování povinni zjišťovat úroveň znečišťování buď měřením (kontinuálním či jednorázovým) nebo výpočtem. Kontinuální měření se provádí u nejvýznamnějších zdrojů, pro menší zdroje pak stačí měření jednorázové a to každoročně či jednou za tři roky. Jednorázové měření lze provést přímo na místě, nebo se odebraný vzorek posílá do specializované laboratoře. Výpočet se volí především u drobnějších a rozptýlených zdrojů (typicky např. lokální vytápění domácností) a dopravy [23].

Běžně používanou metodou měření TZL ve spalínách je gravimetrie. Přestože tato metoda neumožňuje on-line sledování koncentrace částic, jde o tzv. referenční metodu a její výsledky lze tedy považovat za nej přesnější. Hmotnostní koncentrace TZL v odpadním plynu (spalínách) se stanovuje z rozdílu hmotností filtru před a po odběru:

$$c_m = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (21)$$

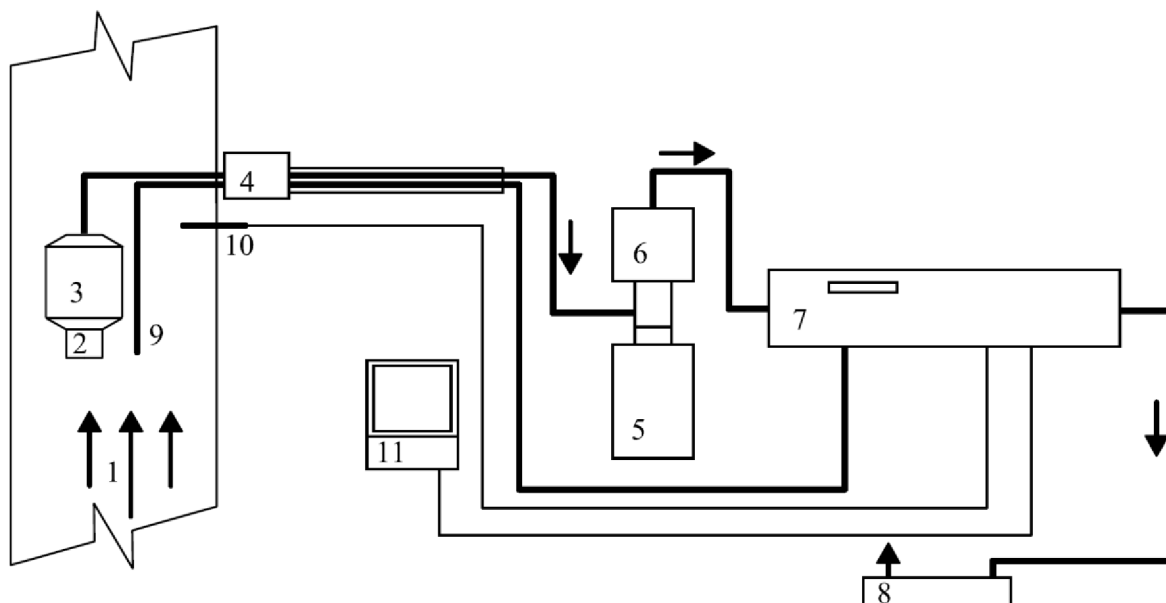
c_m [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] je hmotnostní koncentrace dané látky (většinou se uvádí v $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$),

m_1 [kg] je hmotnost exponovaného filtru,

m_0 [kg] je hmotnost čistého filtru,

V [m^3] je objem nasátého plynu.

Je zřejmé, že je třeba měřit také objemový průtok nosného plynu, navíc je důležité nasávat do sondy vzorek stejnou rychlostí, jako je rychlost okolních spalín (tzv. izokinetický odběr). Princip odběru vzorku s TZL ilustruje obrázek 15.



Obrázek 15. Zařízení k izokinetickému odběru vzorku s TZL [23]

Odpadní plyn (1) je hubicí (2) vyhřívané sondy nasáván přes filtr, jenž může být umístěn na začátku (3) či konci (4) sondy. Následuje kondenzátor vlhkosti (5) a sušicí věž (6). V řídicí jednotce (7) je zpracováván signál průtoku plynu zbaveného vlhkosti. Výkon čerpadla (8) je kontinuálně regulován na základě rychlosti proudění odpadního plynu (9), čímž je dosaženo izokinetického odběru. Dále se měří také teplota odpadního plynu (10) a všechny údaje jsou posílány do počítače (11) k vyhodnocení. Dá-li se předpokládat ustálené proudění v daném potrubí, lze použít i manuální zařízení, pro které se rychlost proudění (a tudíž i požadovaný výkon čerpadla) zjistí výpočtem.

Vzorek se odebírá pokud možno ve svislém a rovném úseku bez překážek, které by mohly způsobovat turbulence. Tento rovný úsek by měl mít minimálně pětinasobek hydraulického průměru (ten v případě kruhového potrubí odpovídá vnitřnímu průměru potrubí) před odběrným místem a dvojnásobek za sondou. Pokud je však vzorek odebírán těsně před výstupem spalin do okolí, je třeba i za sondou dodržet pětinasobek hydraulického průměru. Objem nasátého plynu je pak nutné vztáhnout na referenční podmínky (proto se měří teplota spalin, proto se vzorek vysouší v kondenzátoru vlhkosti a sušicí věži). Z hlediska emisí je pak podstatný zejména hmotnostní tok znečišťující látky [23]:

$$\dot{m} = c_m \cdot \dot{V} \quad (22)$$

\dot{m} [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$] je hmotnostní tok dané látky,

c_m [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] je hmotnostní koncentrace dané látky,

\dot{V} [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] je objemový průtok plynu.

Mimo gravimetrii se používají ještě metody zachytu TZL v elektroodlučovači (koncentrace se zjistí opět rozdílem hmotností) a také optoelektronické prachoměry. Jejich principem je rozptýl laserového paprsku na prachových částicích. Detektor, umístěný mimo osu laseru, pak může zaznamenat signál jen odrazem od těchto částic. Úhel odrazu záleží na velikosti částic a přístroj tak může měřit i rozložení velikostí [32, 33].

7.4 Metody měření imisí TZL

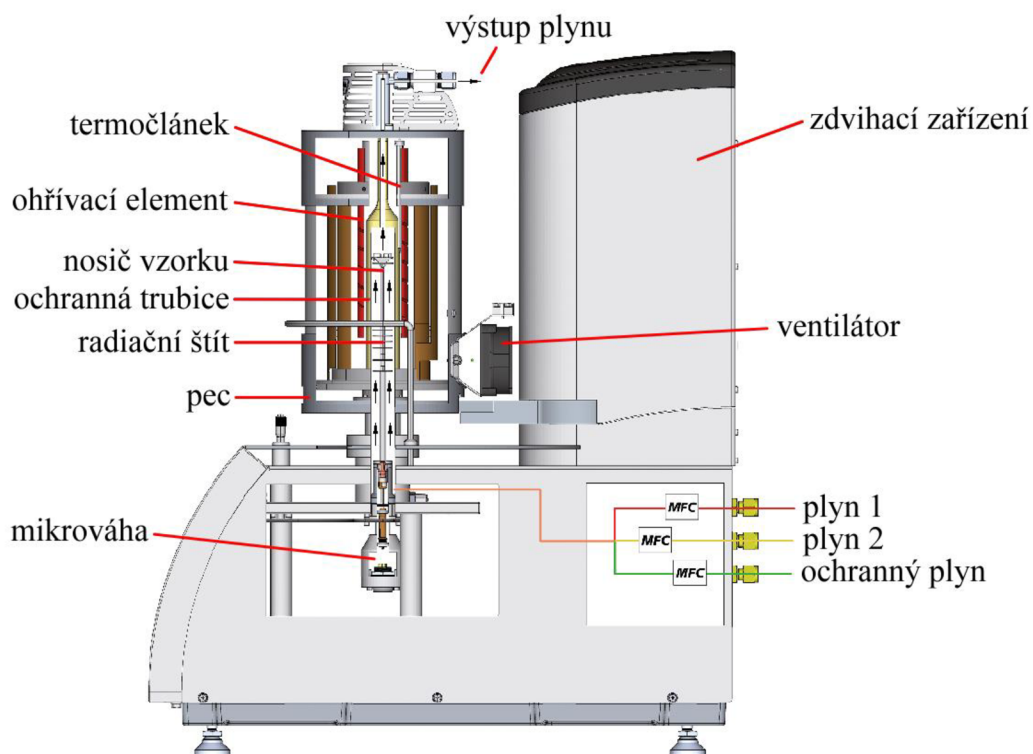
Měření imisí se provádí obdobnými metodami jako měření emisí, jen je třeba počítat s výrazně nižšími koncentracemi. U manuálních stanic lze použít gravimetrii, u automatických se nejčastěji používá radiometrie. Vzorek vzduchu s TZL je opět nasáván přes filtr, na který se nasměruje zdroj β záření. Z úbytku intenzity záření na zaprášeném filtru se stanoví jeho koncentrace. Tímto způsobem je možné sledovat koncentrace v reálném čase. Další metodou používanou v rámci imisního monitoringu je metoda optoelektronická. Používají se také oscilační mikrováhy, kde se zachytává prach na filtru umístěném na oscilujícím kuželovém nosiči. Změna frekvence kmitání je pak přímo úměrná množství zachyceného prachu. Tato metoda umožňuje sledovat znečištění ovzduší s vysokým časovým rozlišením [33, 34].

8 Popis měřicího zařízení

Cílem této práce je porovnat množství vznikajících prachových částic jemné frakce při spalovacím procesu při různých provozních podmínkách. Samotná měřicí soustava se skládá ze dvou simultánně měřících přístrojů – termogravimetrického analyzátoru STA 449 F3 Jupiter[®] německé firmy NETZSCH (TGA) a čítače částic americké firmy TSI. Po laboratorních testech byl proveden také experiment s reálným kotlem VERNER A251, který tak nahradil přístroj TGA. Jednotlivé přístroje budou popsány v následujících kapitolách.

8.1 NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®] (TGA)

Termogravimetrie je analytická metoda, při níž se sleduje změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pro tvorbu částic je teplota zcela zásadní, proto bylo použito zařízení umožňující její přesné sledování a to termogravimetrický analyzátor STA 449 F3 Jupiter[®] německé firmy NETZSCH (obrázek 16).



Obrázek 16. NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®] [35]

Při měření na tomto přístroji se vzorek umístí do kelímku z teplotně odolného a nekorozivního materiálu. Maximální navážka je 35 g, přičemž velice přesná mikrováha měří hmotnost s přesností na 1 μg (jen pro představu, jedno semeno máku váží okolo 430 μg a 1 mm lidského vlasu asi 7 μg). V softwaru Proteus[®] se na počítači nastaví teplotní program, kterým má vzorek projít a také složení atmosféry, ve které bude experiment probíhat. Dva vstupy plynů umožňují nastavení atmosféry velice podobné okolnímu ovzduší (78 % N_2 , 21 % O_2), ale také libovolný poměr mezi zmíněnými plyny. Po zahájení ohřevu se pec začne ohřívat předem určenou rychlostí, což se na vzorku projeví změnou hmotnosti. Po celou dobu měření je zaznamenávána teplota vzorku a jeho hmotnost. Po skončení měření je pec ochlazována ventilátorem.

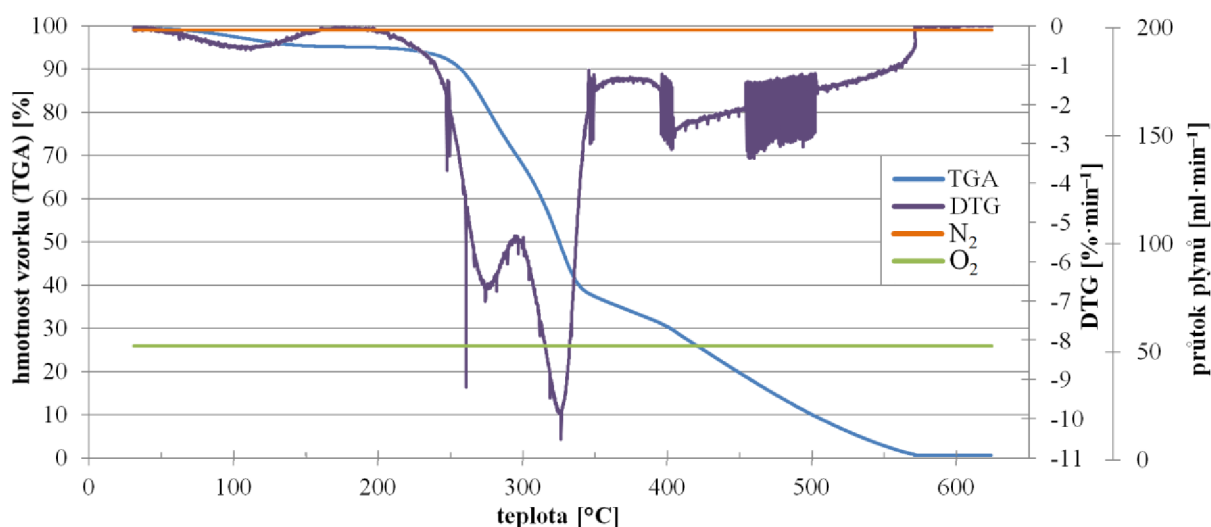
Výše popsany postup je relevantní pro tuto práci, nicméně zmíněný přístroj se vyznačuje vysokou modularitou. Výrobce nabízí deset různých typů pecí, jež se liší především teplotním rozsahem. Tak například pec z oceli umožňuje měřit již od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, naproti tomu wolframová až do $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$, nicméně při teplotách blízkých maximu pece je třeba počítat s výrazně sníženou životností pece. Existuje také velké množství nosičů vzorku, jež se liší svou velikostí, tvarem i materiálem. K přístroji lze také připojit vývěvu a dosáhnout tak téměř vakua (až $0,01\text{ Pa}$).

Protože na samotné křivce hmotnosti (TGA, viz obrázek 17) nejsou zřetelně vidět všechny změny, kterými vzorek prochází, uvádí se ještě křivka DTG, která je pouze derivací hmotnosti v čase. Takovou křivku pak lze chápat jako rychlost změny hmotnosti. Mimoto dokáže přístroj vyhodnotit vliv vzorku na průběh teploty kvůli probíhajícím endotermickým či exotermickým reakcím. Taková metoda se nazývá diferenciální termická analýza (DTA).

Před samotným měřením libovolného vzorku je vhodné provést kalibrační měření bez vzorku (tj. naprázdno) neboť takto přesné váhy jsou schopny změřit i velice malé změny váhy vyvolané vysokými teplotami. Samotná váha je chráněna radičním štítem, odchylky však vytváří známý Archimédův zákon. Ten totiž platí i pro tělesa ponořená do plynu, což je v našem případě téměř vždy. Protože se ale hustota plynů s rostoucí teplotou snižuje (při zachování tlaku), klesá i tato vztlaková síla a kelímek se tak jeví těžší. Zároveň se ale s vyšší teplotou při zachování tlaku zvětšuje objem plynu, takže plynů okolo kelímku proudí vyšší rychlostí a tato síla kelímek zase nadlehčuje. Software pak získanou křivku vyhodnotí a u samotného měření provede korekci. Kalibrační měření se doporučuje provést při každé změně teplotního programu nebo složení či průtoku plynů [35].

8.1.1 Spalování a pyrolýza biomasy z hlediska TGA

Výstupem z termogravimetrického analyzátoru je graf závislosti hmotnosti vzorku, teploty a průtoků plynů na čase. TGA křivky mají specifické tvary podle typu experimentu, a proto bude dále popisován pouze tvar z hlediska biomasy. Na obrázku 17 je zobrazen typický průběh pro bukové dřevo v atmosféře podobné vzduchu. Jsou zde vyneseny průtoky plynů, teplota a taktéž křivka DTG. Byl zvolen lineární N_2 , O_2 vzestup teploty na $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Zmíněná teplota platí pro samotnou pec, teplota vzorku (jež je vynesena do grafu) dosáhla jen $627\text{ }^{\circ}\text{C}$ díky ochlazování protékajícími plyny.

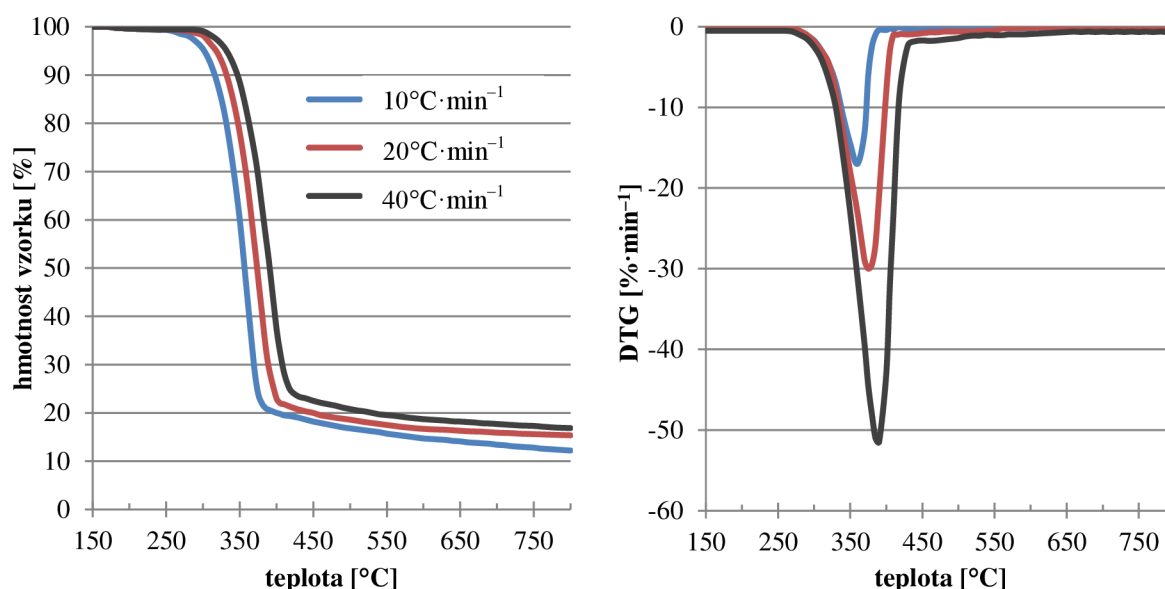


Obrázek 17. Průběh veličin měřených přístrojem TGA při spalování biomasy

Biomasa za zvyšující se teploty prochází několika fázemi, jak je patrné z křivky TGA, ale především z křivky DTG. V první fázi (zde asi do 170 °C) dochází k odpaření vlhkosti. Poté následuje vícestupňová dekompozice hlavních složek biomasy – celulózy, hemicelulózy a ligninu. Výrazné zašumění okolo 500 °C by mohlo být způsobeno kmitáním nosiče vzorku, nicméně pravá příčina zůstává neznámá. Ostatní odchylky od hladkého průběhu taktéž není jednoduché přesvědčivě vysvětlit, mohly by však souviset s náhlým rozkladem některých složek dřeva. Při teplotě okolo 580 °C jsou spáleny všechny hořlavé složky a nepatrný zbytek (0,71 % původní hmotnosti) je nespalitelný popel.

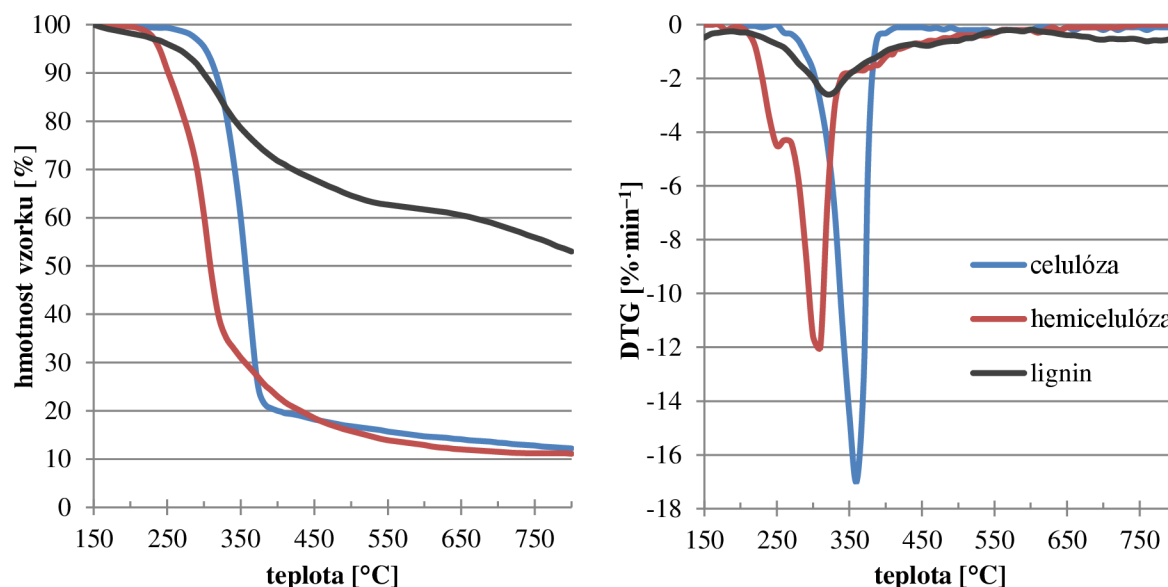
Jiná interpretace obrázku 17 je z hlediska prchavé hořlaviny a fixního uhlíku. Poté, co dojde k odpaření vlhkosti, začne asi od 230 °C docházet k uvolňování nejtěkavějších uhlovodíků prchavé hořlaviny. Okolo 340 °C pak začne být dominantním jevem hoření fixního uhlíku, nicméně oba procesy se většinou přerývají. Bukové dřevo například obsahuje jen okolo 15 % fixního uhlíku, zbytek připadá na prchavou hořlavinu [36]. Standardní postup stanovení obsahu prchavé hořlaviny však probíhá za jiných podmínek (850 °C po dobu 7 minut bez přístupu kyslíku), proto nelze z obrázku 17 tyto dvě složky hořlaviny spolehlivě stanovit [2].

Volba podmínek experimentu má velký vliv na průběh TGA křivek. Protože každá reakce ve vzorku potřebuje určitý čas, posouvá vyšší rychlost ohřevu reakce k vyšším teplotám, jak je vidět na obrázku 18, i když tvar křivek se zásadně nemění. Díky tomu se vlhkost zdánlivě odpaří třeba až při zmíněných 170 °C, ačkoli samotná voda bude intenzivně vřít při teplotě jen 100 °C. Pokud bychom rychlost ohřevu výrazně snížili, snížila by se teplota kompletního odpaření vlhkosti na předpokládaných 100 °C. Rychlejší ohřev také znamená intenzivnější reakce. Patrný je rozdíl ve zbylé hmotnosti, tj. hmotnosti tuhého zbytku. Rychlostí ohřevu lze ovlivnit, zda budou produkty pyrolýzy převážně kapalné (ohřev v řádu sekund) či pevné (běžně i několik hodin).



Obrázek 18. Vliv rychlosti ohřevu na průběh TGA (vlevo) a DTG (vpravo) křivky celulózy v inertní atmosféře [37]

Cenným poznatkem pro pochopení dějů při termochemických přeměnách biomasy jsou TGA křivky jejich jednotlivých složek. Obrázek 19 ukazuje průběh pyrolýzy celulózy, hemicelulózy a ligninu. První výraznější rozklad přísluší hemicelulóze, která vykazuje dva vrcholy rozpadu. Celulóza následuje po hemicelulóze, nebo se s ní překrývá a rozkládá se v úzkém rozmezí teplot, ovšem nejintenzivněji. Rozklad ligninu je velmi nevýrazný a z grafu je zřejmé, že i při teplotách okolo 800 °C dojde k úbytku jen asi 50 % hmotnosti. Jeho rozklad však začíná již od 150 °C.



Obrázek 19. TGA (vlevo) a DTG (vpravo) křivky pro základní složky biomasy v inertní atmosféře, rychlost ohřevu $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ [37]

Předpovídání chování biomasy na základě těchto křivek při známém poměru složek lignocelulózy nedává uspokojivé výsledky, neboť tyto složky do jisté míry reagují jednak mezi sebou a jednak i s ostatními složkami biomasy. Ačkoli obrázek 17 popisuje chování v atmosféře s 21 % kyslíku, lze vrcholy na DTG křivce (275 °C a 326 °C) přisoudit rozkladu hemicelulózy a celulózy, neboť se velmi blíží hodnotám pro čisté složky při pyrolýze dle Stefanidise, respektive Cuana (295 °C a 339 °C, respektive 310 °C a 360 °C) [10, 37]. Drobný teplotní rozdíl je způsoben právě přítomností kyslíku, díky kterému reakce probíhají dříve než při pyrolýze. Vedlejší vrchol hemicelulózy ani hlavní vrchol ligninu pozorován nebyl.

8.2 TSI

Nosný plyn (a s ním i spaliny) dále pokračuje elektricky vodivou hadicí do přístroje TSI, jež sestává z několika níže popsaných zařízení, umožňujících přesné určení počtu a velikostí částic v plynu. Použitá soustava umožňuje měření částic o průměru 6 – 1000 nm (nikoli však najednou) a koncentraci $0 - 10^7\text{ cm}^{-3}$.

8.2.1 Impaktor

Hadice se spalinami je nejprve vedena přes impaktor, jež slouží k odstranění největších částic, které by jinak zanášely přístroj. Skládá se z trysky malého průměru (0,457 mm), díky které dojde k urychlení proudu, a pravouhlé zatáčky. Částice nad určitou velikost nejsou díky setrvačnosti schopny změnit svůj směr tak rychle a usadí se na vazelínou namazané stěně. Znečištěnou vrstvu vazelíny je třeba po každém měření nahradit novou.

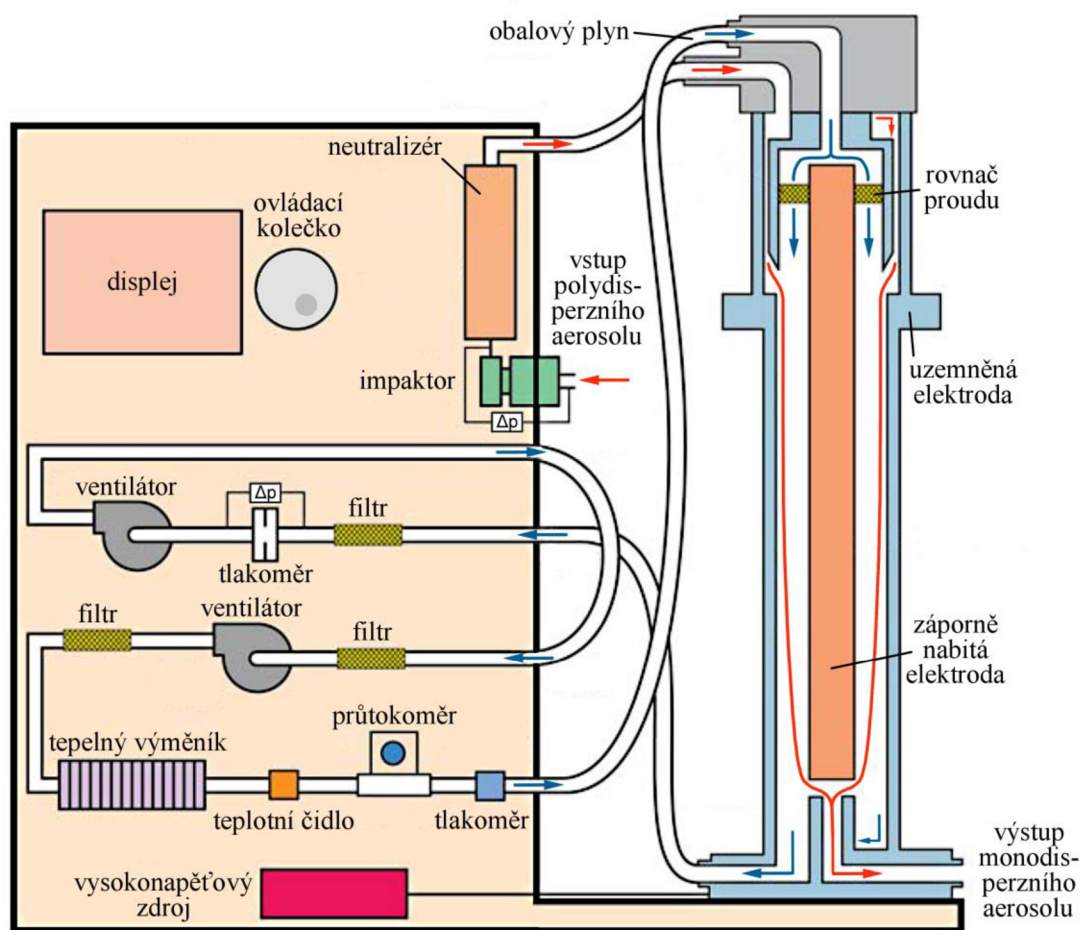
8.2.2 Advanced Aerosol Neutralizer 3087

Aby bylo možné třídit částice dle velikosti, je třeba znát rozložení elektrického náboje v daném souboru. K tomu slouží zdroj měkkého rentgenového záření, které způsobuje rozklad atomu či molekuly vzduchu na pozitivně a negativně nabitě ionty. Ty se pak difuzí přichycují k prachovým částicím, čímž dochází k jejich částečné neutralizaci. Ve skutečnosti budou mít částice po ustálení náboj rovný i několikanásobku náboje elementárního a to zejména větší částice. Naštěstí lze určit, s jakou pravděpodobností bude mít částice dané velikosti daný

náboj. Například částice velikosti 2,21 nm bude mít s 98 % pravděpodobností nulový náboj, může však být nabitá i na $-1 e$ či $+1 e$ (e zde značí elementární náboj). Částice průměru 931 nm budou neutrální jen z 13 %, ale mohou mít náboj od $-6 e$ do $+6 e$.

8.2.3 Scanning Mobility Particle Sizer 3080

Kladně i záporně nabité částice poté pokračují do třídiče částic. Ten sestává ze dvou koncentrických trubic – elektrod, přičemž vnější je uzemněna a vnitřní je nabitá negativně. V meziprostoru se setkávají nasávaný aerosol a obalový plyn. Částice aerosolu jsou přitahovány vnitřní elektrodou a jen částice daných parametrů (kombinace elektrického náboje a hmotnosti) vletí do výstupního otvoru k dalšímu zpracování (sčítání). Napětí na elektrodě je proměnné od 0 do 10 000 V, postupnou změnou lze tedy získat distribuční křivku velikostí částic. Částice menší než měřená frakce se zachycují přímo na elektrodě, větší jsou unášeny spolu s obalovým plynem. Ten prochází sérií filtrů a ventilátorů, tepelným výměníkem (odebírání tepla produkovaného ventilátory), načež zbavený částic opět vstupuje mezi elektrody [38]. Celý systém třídění částic ilustruje obrázek 20.



Obrázek 20. Schéma elektrostatického třídiče [38]

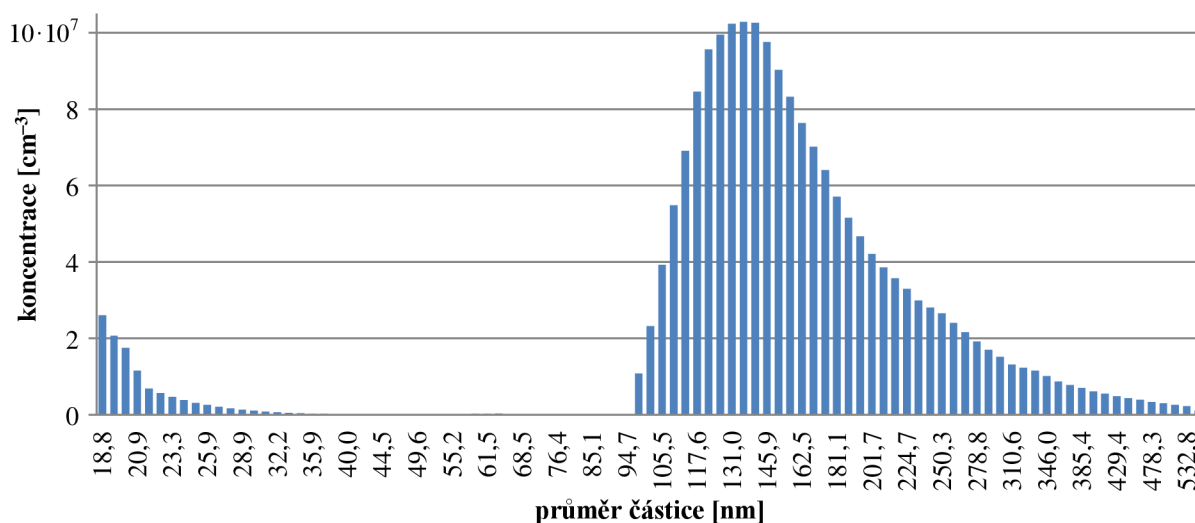
8.2.4 Condensation Particle Counter 3775 (CPC)

Monodisperzní aerosol dále prochází saturátorem, což je trubice zevnitř vystlaná houbou nasáklou butanolem. Saturátor je vyhříván na $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dochází tak k mísení par butanolu s aerosolem. Poté následuje kondenzátor, kde je aerosol ochlazen na $14\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž dojde k přesycení vzduchu a ke kondenzaci butanolových par na blízkých částicích. Tím dojde

k jejich zvětšení a usnadnění sčítání laserovým paprskem (optoelektronicky). Při malých koncentracích (do $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) je počet částic měřen jednotlivými zákryty laserového paprsku na fotodetektoru. Při vyšších koncentracích je již částic tolik, že nelze rozeznat jednotlivé zákryty a měří se na základě rozptylu světla způsobeného proudem částic. Poté již následuje jen výfuk aerosolu přes filtry do okolí [39].

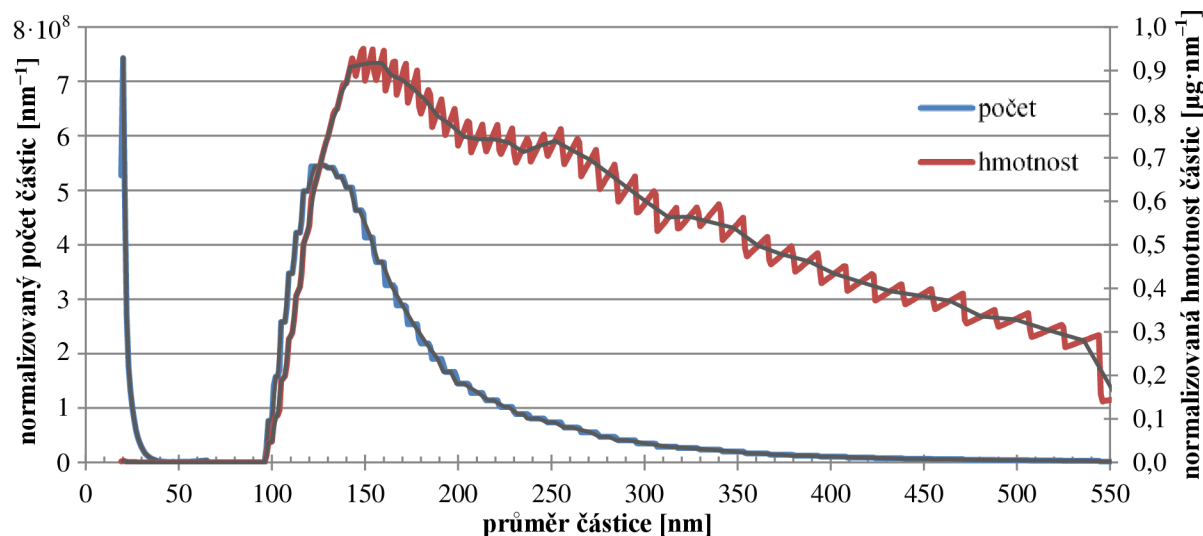
8.2.5 Výstup dat z TSI

Jak bylo zmíněno výše, třídění částic probíhá postupně a proto přístroj ve skutečnosti neměří celou distribuci najednou, ale průběžně během desítek sekund až minut. Základním výstupem z TSI je distribuční křivka z jednoho měření. Na obrázku 21 je měření, v němž bylo dosaženo nejvyšších koncentrací pro stejný vzorek, jako v případě obrázku 17.



Obrázek 21. Distribuční křivka koncentrace částic při spalování biomasy pro teplotu 355 °C

Drobným nedostatkem tohoto grafu je jeho nelineární měřítko na ose x. V tomto zobrazení jsou totiž znevýhodněny nejmenší částice, kde je kupříkladu méně než jeden kanál (sloupec) na 1 nm, zatímco jeden kanál z opačného konce je reprezentativní pro 20 nm a tudíž je počet největších částic nadsazen. Proto byla provedena normalizace na 1 nm. V takovém zobrazení bude každý sloupec široký právě 1 nm, celkový počet částic se však nezmění.

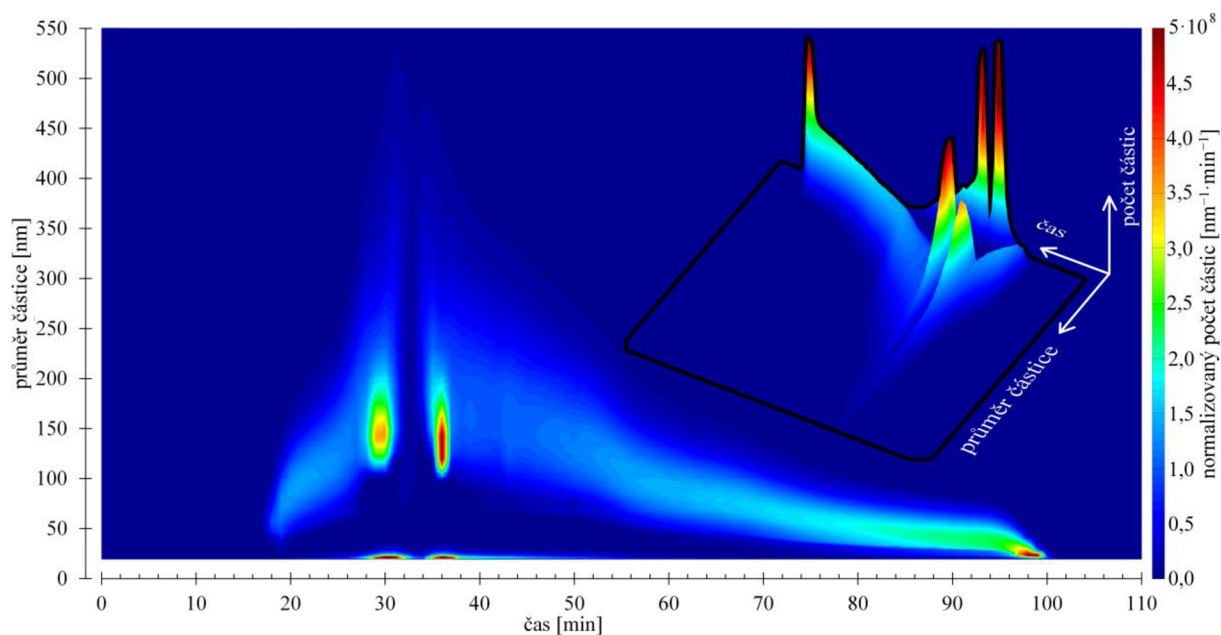


Obrázek 22. Distribuční křivka počtu a hmotnosti částic při spalování biomasy za 1 minutu s vyznačením jejich středních hodnot

Obrázek 22 zachycuje stejnou situaci jako obrázek 21. Je vidět, že normalizace vytvoří na křivce „schody“, rozšiřující se v pravé části grafu. Ještě výraznější je to u hmotnosti, kde se navíc přidává zvětšující se objem s rostoucím průměrem částice. Pouze pro grafické znázornění byla tedy data proložena průměrující křivkou.

V literatuře se lze často setkat s osou y vyjádřenou jako $dN/d\log D_p$. Jedná se o stejné zobrazení jako v obrázku 21 (poměr mezi kanály je stejný). Pro převod je potřeba hodnoty z obrázku 22 převést na koncentraci (vydělit průtokem 250 cm^3) a poté každý kanál vynásobit rozlišením daného přístroje. Náš přístroj disponuje rozlišením až 64 kanálů na dekádu. To znamená, že mezi 10 a 100 nm je právě 64 měření (sloupců), stejně tak mezi 100 a 1000 nm. Tímto způsobem lze porovnávat výsledky mezi různými pracovišti bez ohledu na rozlišení přístroje. Nejedná se však o skutečné hodnoty.

Aby bylo možné popsat celý proces spalování biomasy, bylo provedeno několik desítek bezprostředně po sobě následujících měření pro každý vzorek. Tento soubor měření byl programem MATLAB převeden do 3D grafu, kde se na třetí ose přidává čas. Obrázek 23 zobrazuje přehlednější horní pohled, generovaný graf je vpravo. Protože je zde počet částic vztažen na časovou jednotku, správný název osy z by měl být normalizovaný tok počtu částic. Pro přehlednost však bude dále uváděn jen jako normalizovaný počet částic. Totéž analogicky platí pro hmotnostní tok částic a hmotnost částic.



Obrázek 23. 3D graf průběhu termického rozkladu jednoho vzorku (malý obrázek) a horní a otočený pohled téhož grafu

Mimo tyto grafy, zobrazující celou distribuci částic, lze přístrojem měřit i kontinuálně, s průměrováním každou sekundu. V takovém případě je však měřena pouze jedna zvolená velikost částice.

8.3 Kotel VERNER A251

Pro experimentální měření v reálných podmínkách byl použit automatický kotel českého výrobce VERNER A251. Kotel je určen pro spalování dřevních a rostlinných pelet o průměru 6 – 14 mm, či obilných přebytků (zrna). Kotel je vybaven zásobníkem paliva o objemu 240 l. Z něj je palivo do ohniště přesouváno šnekovým dopravníkem. Pohyblivé roštnice umožňují spalování paliv s vyšší spékavostí. Popel je následně odváděn do 18litrového popelníku.

Primární i sekundární vzduch je přiváděn přetlakovým ventilátorem, spaliny (po ohřátí topné vody) odchází komínem. Samočinný chod kotle je zajištěn mikroprocesorovou jednotkou regulátoru, jenž zajišťuje automatické roztápění i odstavení kotle. Na základě teploty topné vody na výstupu z kotle a teploty spalin při běžném provozu ovládá regulátor elektromotor dopravníku paliva a ventilátor spalovacího vzduchu a tím i výkon celého kotle [40]. Parametry zmíněného kotle uvádí tabulka 3.

Tabulka 3. Parametry kotle VERNER A251[40].

jmenovitý výkon	25 kW
regulovatelnost výkonu	7,5 – 28 kW
účinnost	92 %
spotřeba paliva při jmenovitém výkonu*	5,8 – 6,8 kg·h ⁻¹
objem vodní náplně	85 l
objem násypky	240 l
objem popelníku	18 l
teplota spalin na výstupu při jmenovitém výkonu	160 °C
celková hmotnost	575 kg
předepsaný provozní tah komína	15 – 30 Pa
průměrný příkon při provozu	120 W
emisní třída	3

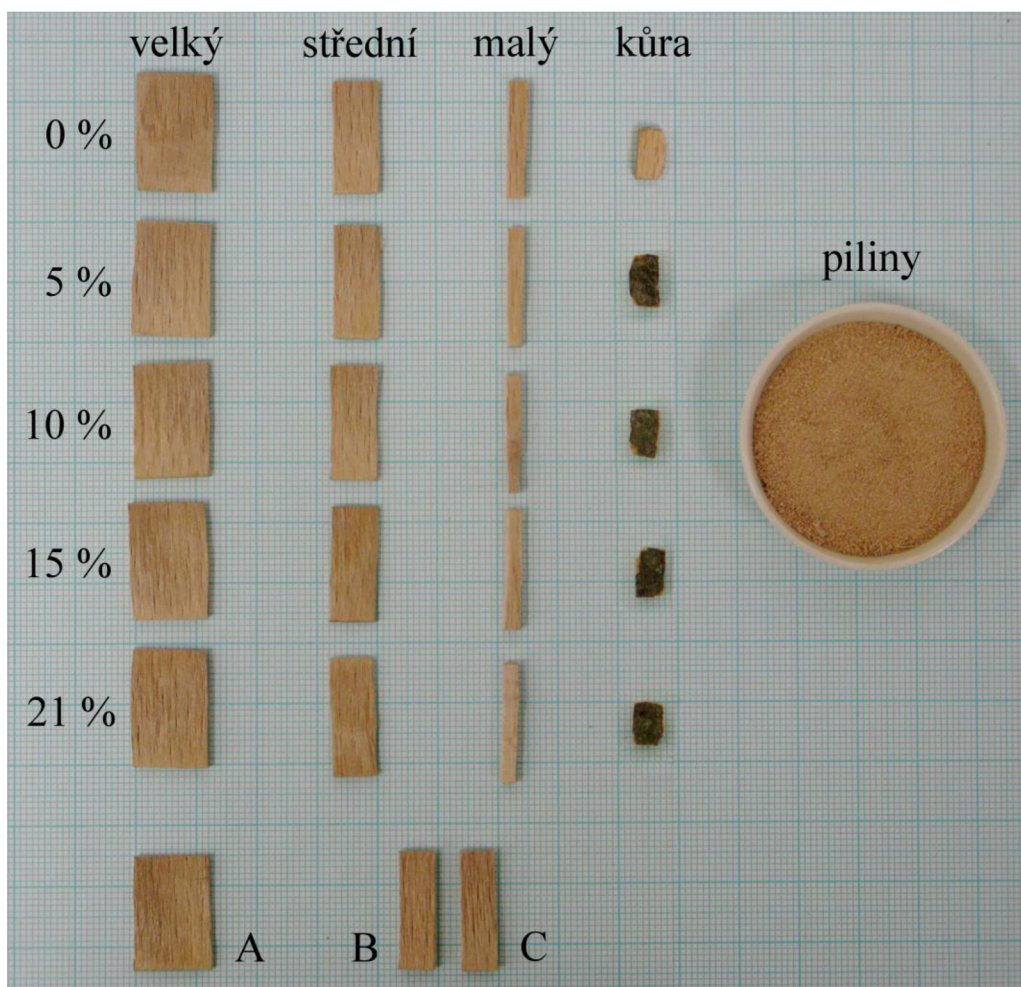
* v závislosti na typu paliva

9 Použitá konfigurace

Před samotným měřením na skutečném kotli bylo provedeno několik experimentů v laboratorních podmínkách s malými vzorky na přístroji TGA při současném měření velikosti a počtu jemných částic. Byl posuzován vliv typu a velikosti vzorku a množství kyslíku v peci.

9.1 Vzorky

Vzorky byly odebrány ze stejného místa z většího kusu dřeva buku lesního (*Fagus sylvatica*). Dřevo bylo několik let uloženo v suchém skladu, jeho vlhkost byla 6,056 hmotnostních procent. Byl zvolen velký, střední a malý vzorek dřeva stejné tloušťky, díky čemuž je vliv prostupu tepla pro všechny vzorky stejný. Díky malé tloušťce je jejich povrch také přibližně úměrný hmotnosti. Dále byl vybrán vzorek kůry stejné hmotnosti jako malý vzorek s nepatrným porostem lišejníků. Piliny mají také stejnou hmotnost a velikost zrna do 0,4 mm. Těchto pět vzorků bylo postupně spáleno v 0, 5, 10, 15 a 21 procentech kyslíku, celkem tedy bylo provedeno 25 měření. Jeden velký vzorek byl použit pro kontinuální měření (vzorek A). Vzorky B a C byly opracovány s ohledem na co nejvyšší podobnost. Při jejich spálení za stejných podmínek lze tedy vzájemným porovnáním posuzovat, nakolik je tvorba částic náhodným jevem. Všechny vzorky jsou na obrázku 24, piliny byly odměřeny ze zobrazené misky pro všechny spalovací atmosféry, jeden vzorek kůry je záměrně otočen. Hmotnosti vzorků jsou uvedeny v tabulce 4.



Obrázek 24. Vzorky pro laboratorní měření zařízením TGA

Tabulka 4. Hmotnosti a rozměry vzorků pro laboratorní měření zařízením TGA.

[mg]	velký	střední	malý	kůra	piliny	[mg]	
0 %	283,620	146,880	80,020	79,615	80,300	A	284,030
5 %	281,450	144,955	77,595	79,015	80,405	B	167,830
10 %	282,074	145,946	78,421	78,830	80,254	C	168,040
15 %	283,620	144,441	77,930	78,986	79,908		
21 % O ₂	284,680	145,470	78,600	79,245	80,468		
průměr	283,1	145,5	78,5	79,1	80,3		
rozměry	20×13×2	20×8×2	20×3×2	8×6×3	[mm]		

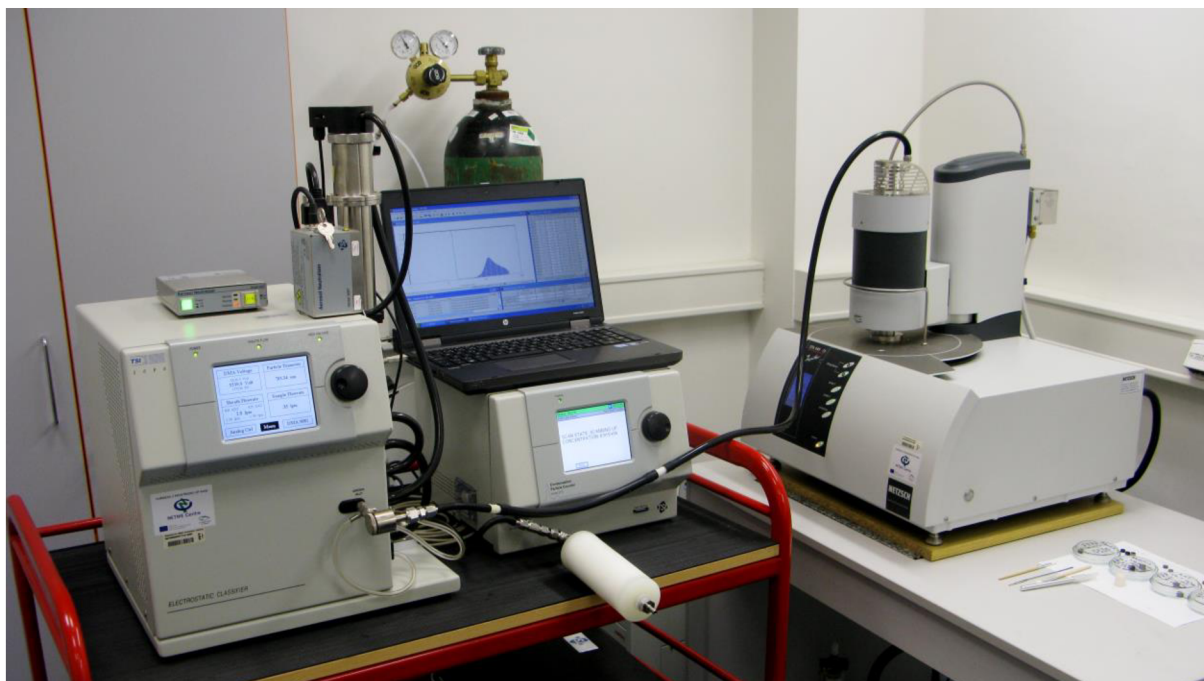
9.2 TGA

Spalování bylo provedeno v peci z karbidu křemíku. Jako nosič vzorku byl použit kelímek z oxidu hlinitého Al₂O₃ o průměru zhruba 16 mm a objemu 3,4 ml. Dále byl zvolen následující teplotní program: ohřev z pokojové teploty na 650 °C (reálně o asi dvacet stupňů méně díky ochlazování protékajícími plyny) rychlostí 10 °C·min⁻¹, poté výdrž 30 minut při konstantní teplotě. Celý program trval 92 minut. Následně byla pec postupně ochlazována ventilátorem. Spalovací atmosféra byla vytvořena kombinací dusíku a kyslíku z tlakových lahví. Součet průtoků z obou lahví se vždy rovnal 250 ml·min⁻¹.

9.3 TSI

Mimo vzorek A byl vždy měřen celý rozsah velikostí částic, tj. od 19 do 550 nm. Zvolený rozsah je kompromisem: pro měření větších průměrů by bylo nutné prodloužit dobu každého měření, což při studování dynamických změn není vhodné, měření menších průměrů je zase možné jen pro mnohem užší rozsah průměrů. Tryska impaktoru měla průměr 0,457 mm, průtok obalového plynu byl 2,9 l·min⁻¹. Naměření jedné křivky (obrázku 22) trvalo 60 sekund. Takových křivek bylo změřeno 111, neboť po této době byla pec již natolik vychlazená, že produkce částic ustala.

Pro export dat byly zapnuty softwarové korekce. První z nich je Multiple Charge Correction. Jak bylo zmíněno v kapitole 8.2.2, mohou mít částice i vícenásobný náboj, kladný i záporný, avšak s předvídatelnou pravděpodobností, což řeší právě tato korekce. Druhou je Diffusion Correction, která matematicky zvýrazňuje nejmenší částice, které se mohly cestou zachytit difuzí na stěnách přívodních hadic. Na větší částice tato korekce nemá vliv. Měřicí soustavu zachycuje obrázek 25.



Obrázek 25. Propojení přístroje TSI (vlevo) a TGA (vpravo)

9.4 Kotel VERNER A251

Aby bylo možné snadno a rychle přecházet mezi různými typy paliv, byla originální násypka kotle nahrazena mnohem menším zásobníkem na zhruba 10 kg paliva. Kotel byl provozován na jmenovitém výkonu. Vzorek spalin byl do zařízení TSI odebírán izokineticky ze spalinovodu asi metr za kotlem. Obrázek 26 ukazuje zapojení přístroje TSI a kotle VERNER.



Obrázek 26. Propojení přístroje TSI (vlevo) a kotle VERNER A251 (vpravo)

Palivem v kotli byly pelety různého složení (obrázek 27). Nejprve byly spalovány pelety z blíže nespecifikovaného dřeva bez příměsi kůry kvality A1 o průměru 6 mm. Následovaly tzv. agropelety z řepné a pšeničné slámy, obě průměru 10 mm. Posledním typem

byly pelety ze směsi řepné, slunečnicové a hořčičné slámy a plev neznámého poměru, taktéž průměru 10 mm. Vlhkost všech pelet se pohybovala v rozmezí 7 – 8 %.



Obrázek 27. Pelety pro spalování v kotli VERNER A251, zleva: dřevo, řepka, pšenice, mix

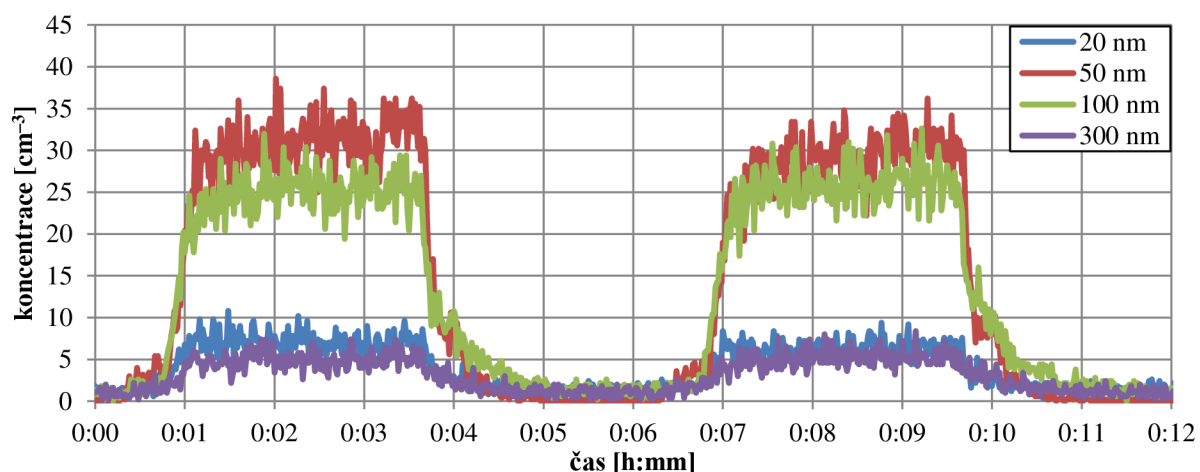
10 Experimentální část

V následujících grafech TGA a DTG bude na ose x vynesena teplota. Ačkoli tedy byla v rámci teplotního programu zvolena půlhodinová izotermická výdrž na teplotě asi 630 °C, nebude v následujících grafech zobrazena. Při takto vysokých teplotách již téměř žádné rozkladné reakce neprobíhají a dominantní je pouze hoření zbylého uhlíku.

10.1 Dopravní zpoždění

Ze všeho nejdříve bylo potřeba zjistit dopravní zpoždění mezi oběma přístroji, které je způsobeno délkou přívodní hadice. To je nezbytné ke správnému ztotožnění sobě odpovídajících dějů z TGA a TSI. Samotný experiment je velice jednoduchý – do přístroje TGA byl v klidovém stavu vháněn částic zbavený dusík z tlakové lahve. Poté, co kontinuální měření přístroje TSI ukazovalo téměř nulovou koncentraci částic, byla hadice z TGA sejmuta, díky čemuž se začal nasávat okolní, mírně znečištěný vzduch. Po třech minutách od zahájení měření byla hadice opět nasazena. Tento cyklus byl opakován čtyřikrát a to pro čtyři různé velikosti částic. Následně byla data zprůměrována.

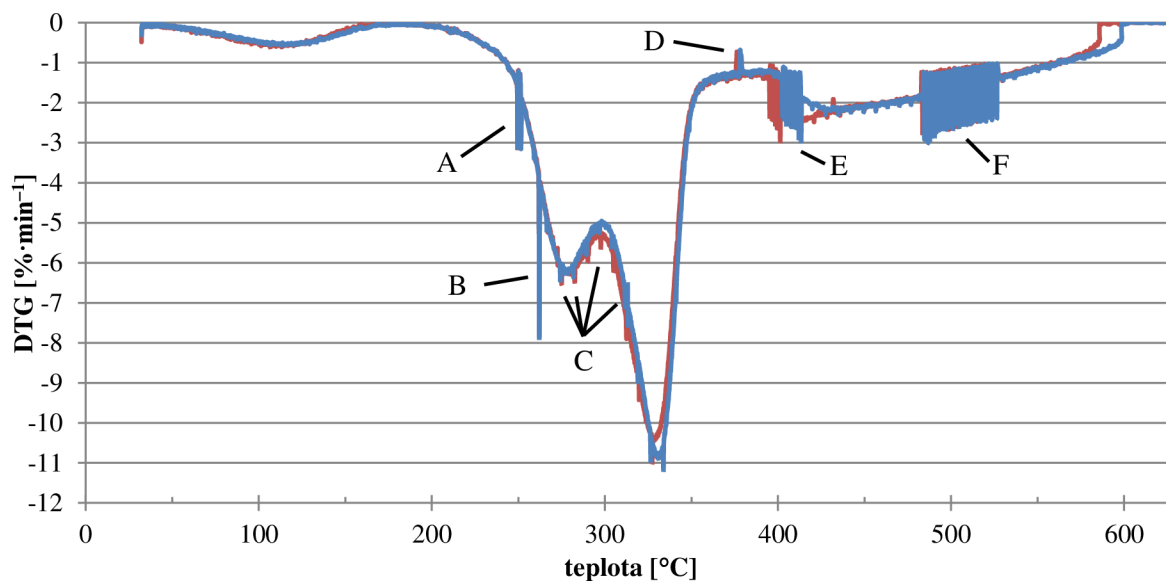
Asi po padesáti sekundách po nasazení hadice začalo docházet k nárůstu koncentrace částic, 90% koncentrace bylo dosaženo po 70 sekundách, 100% po minutě a půl. Jak je vidět na obrázku 28, je dopravní zpoždění nezávislé na velikosti částice a je totožné pro nárůst i úbytek částic. Na základě těchto výsledků budou výsledky z TSI oproti TGA posunuty o 70 sekund vzad.



Obrázek 28. Test dopravního zpoždění mezi přístroji, dva z celkem čtyř naměřených cyklů

10.2 Reprodukovatelnost měření

Cílem druhého testu bylo zjistit, zda koncentrace částic při spalování nejsou příliš náhodným jevem. Záměrně nebyl zvolen vzorek pilin ale dřeva, neboť lze očekávat větší nahodilost a také se takový případ více blíží reálné praxi. Proto byly odebrány dva velice podobné vzorky B a C. Původně jeden větší kus dřeva byl rozpůlen přesně na polovinu. Oba vzorky mají stejnou hmotnost, rozměry i strukturu povrchu. Počáteční teplota experimentu se lišila jen o 0,02 °C. Byla nastavena atmosféra s 21 % kyslíku. Obrázek 29 ukazuje průběh DTG obou vzorků. Je zjevné, že průběh experimentů je v obou případech velice podobný, včetně všech neobvyklých rysů (některé se překrývají). Tyto události byly pozorovány i u dalších vzorků, nejedná se tedy o náhodné chyby. Pro pozdější komentáře byly dané oblasti označeny. V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky experimentu na přístroji TSI.



Obrázek 29. DTG křivky dvou identických vzorků s označením neobvyklých oblastí (jevů)

Tabulka 5. Srovnání počtu vzniklých částic a jejich hmotností dvou identických vzorků.

	počet částic [-]	hmotnost [mg]
B	$1,064 \cdot 10^{12}$	4,70
C	$1,091 \cdot 10^{12}$	4,86
rozdíl	2,54 %	3,40 %

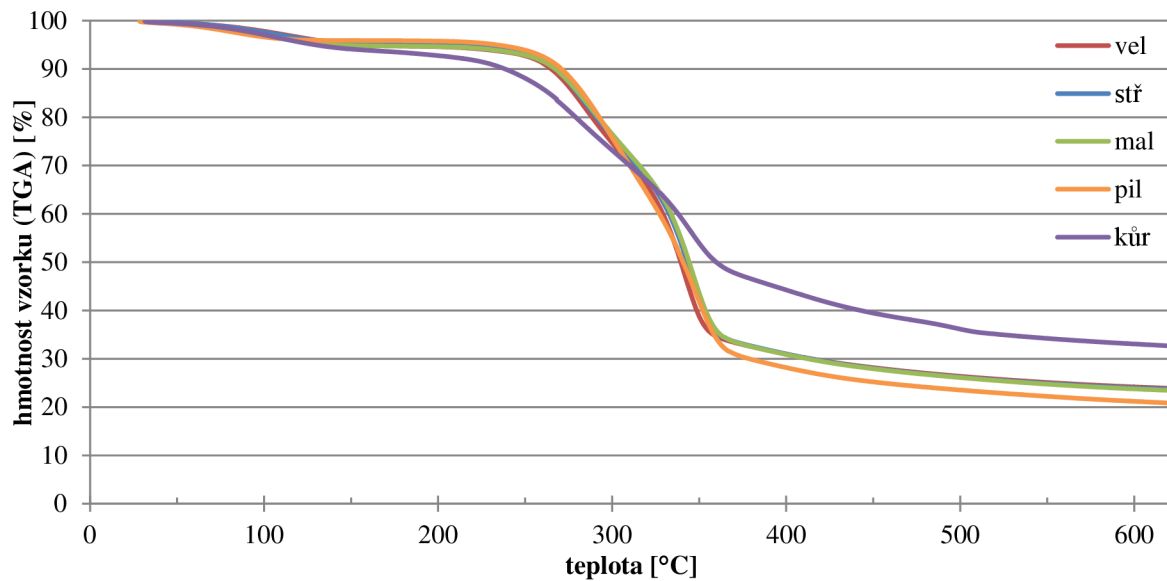
Za povšimnutí stojí obrovský počet částic v rozmezí 19 až 550 nm, který ze spálení každého vzorku vznikl (jde o celkový počet za 110 minut experimentu). Přesto tvoří jen necelé tři procenta původní hmotnosti, zbytek se patrně přeměnil na částice větší frakce ale především na plynné produkty. Oba vzorky vykazovaly velice podobné průběhy koncentrací, žádný náhodný jev nebyl pozorován. Rozdíl v počtu i hmotnosti částic je přijatelný.

10.3 TGA

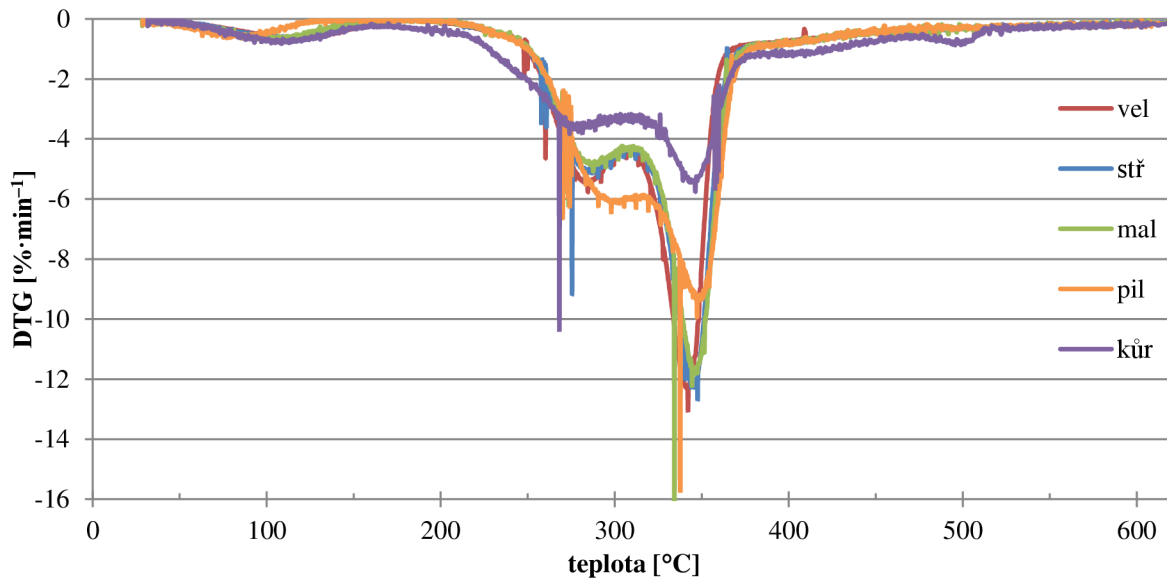
V této kapitole budou popsány křivky TGA a DTG. V prvních dvou podkapitolách je srovnání vzorků ve stejné atmosféře, v dalších je srovnáván jeden vzorek, kde proměnnou je obsah kyslíku. Neobvyklým rysům popsaným v obrázku 29 je věnována samostatná kapitola 10.3.7.

10.3.1 Pyrolýza (0 % O₂)

Při pyrolýze byl do pece vháněn čistý dusík, hoření atmosférickým kyslíkem je tudíž vyloučeno. K rozkladným reakcím přesto dochází. Na obrázcích 30 a 31 je vidět, že na průběh TGA nemá velikost vzorku vliv. To dává smysl, neboť pro rozklad je důležitá pouze teplota a tudíž se potvrzuje předpoklad, že přestup tepla lze u použitých vzorků zanedbat. Trochu odlišný průběh vykazují piliny. Jednak mají nižší počáteční vlhkost (a také dříve vyschnou) a jednak by se z DTG křivky mohlo zdát, že mají i jiný poměr celulózy a hemicelulózy. Mají však stejné složení jako ostatní vzorky dřeva, pravděpodobně tak díky většímu povrchu dochází k rozkladu některých složek dřeva. Odlišný je také průběh u kůry. Je vidět, že celulóza i hemicelulóza jsou přítomny i v kůře, jejich vrcholy jsou však méně výrazné. Nepatrný vrchol byl pozorován při teplotě 500 °C.



Obrázek 30. TGA křivky pro pyrolýzu (0 % O₂)



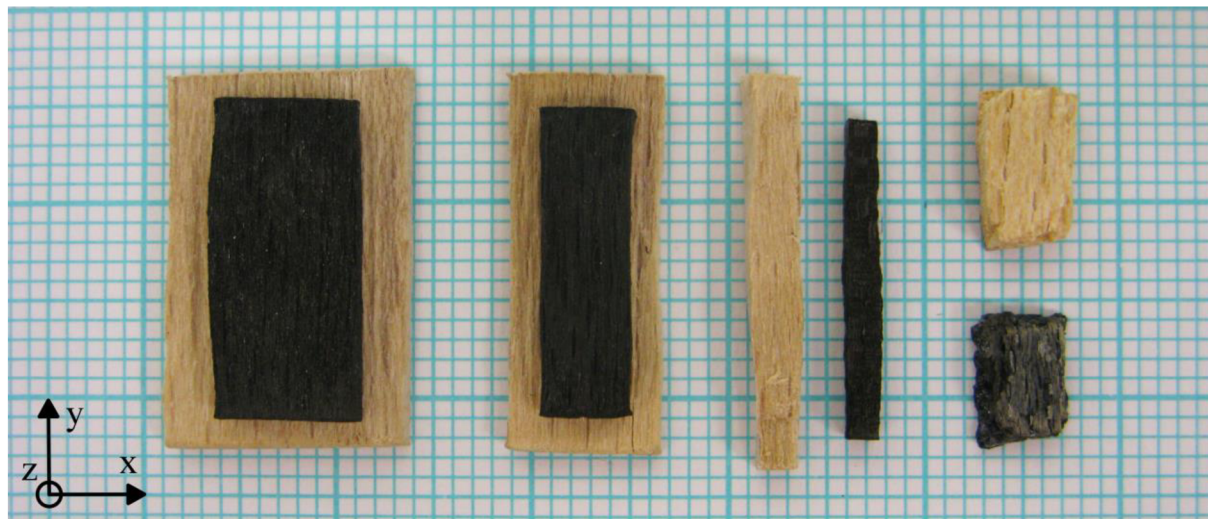
Obrázek 31. DTG křivky pro pyrolýzu (0 % O₂)

Po ukončení experimentu zůstal v kelímku tuhý zbytek uhlíku, označovaný také jako dřevěné uhlí a pravděpodobně i dosud nerozložený zbytek ligninu. Výtěžnost tuhého zbytku uvádí tabulka 6. V tomto podílu je zahrnut také popel, který (jak bude zjištěno spálením vzorku) tvoří asi 0,7 % dřeva a asi 7 % kůry. Je vidět, že výtěžnost mírně stoupá s velikostí vzorku.

Tabulka 6. Výtěžnost tuhého podílu při pyrolýze.

	vel	stř	mal	pil	kůr
zbytek	23,16 %	23,04 %	22,53 %	19,65 %	31,17 %

Pyrolýzou také dochází ke značnému smrštění dřeva a to nejvíce ve směru kolmém na vlákna. Obrázek 32 ukazuje původní vzorky v porovnání s tuhými zbytky po pyrolýze, tabulka 7 pak číselné rozdíly. Tento pokus však nebyl cílem práce a proto je zatížen jistou chybou. Pro přesnější výsledky by bylo vhodné použít větší vzorky (zejména v ose z).



Obrázek 32. Smrštění vzorků po pyrolýze

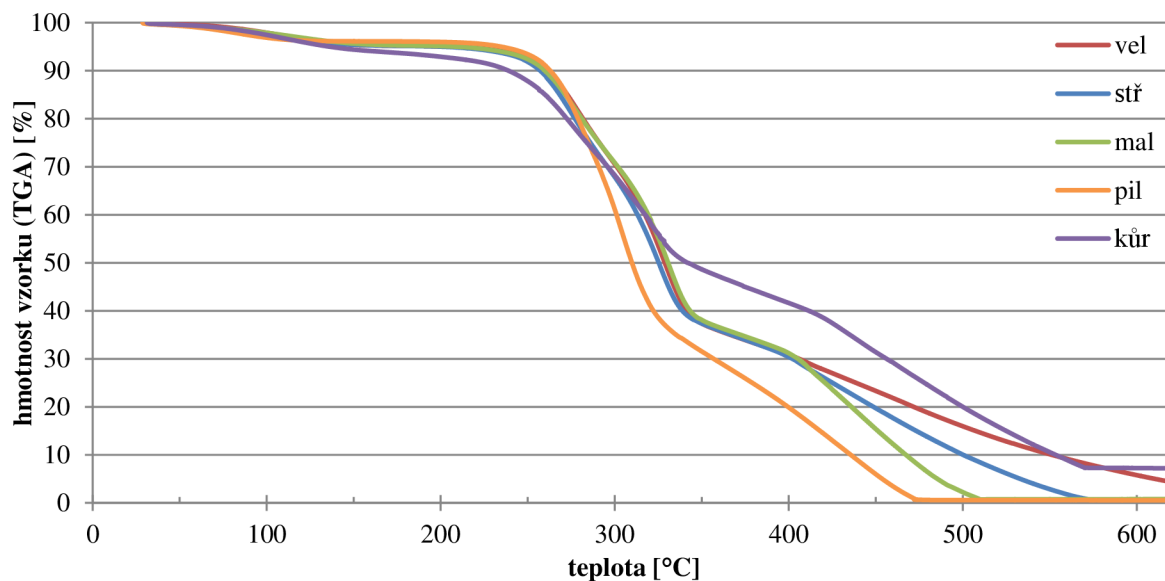
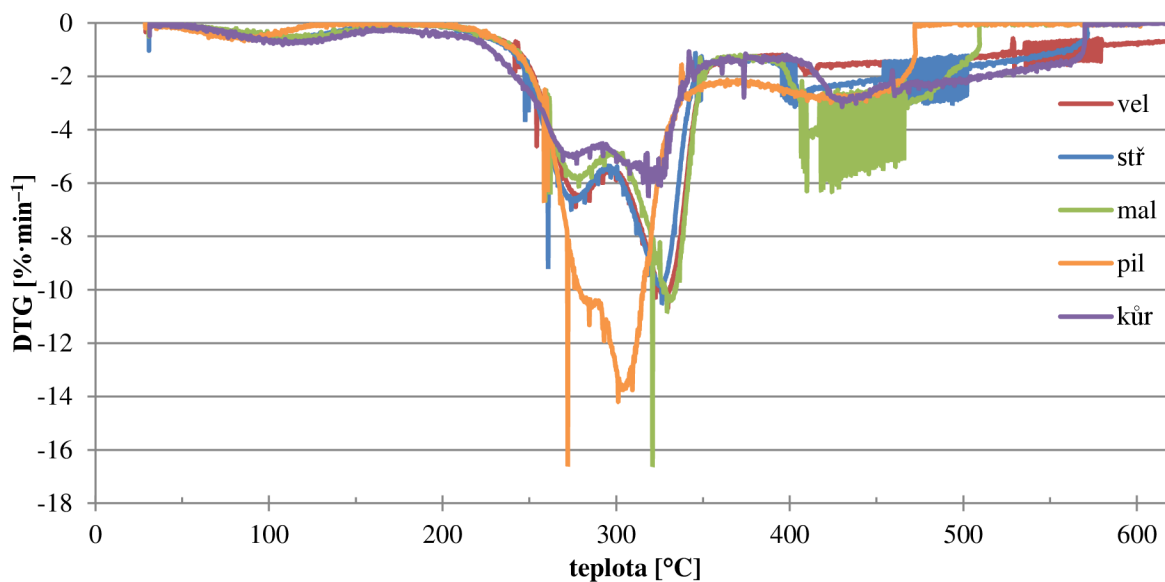
Tabulka 7. Podíl nových a původních hodnot geometrických a fyzikálních veličin vzorků po pyrolýze.

	rozměr x	rozměr y	rozměr z	objem	plocha	hmotnost	hustota
vel	59 %	81 %	75 %	36 %	49 %	23 %	64 %
stř	62 %	83 %	75 %	38 %	53 %	23 %	60 %
mal	63 %	82 %	72 %	37 %	54 %	23 %	61 %
kůr	76 %	79 %	72 %	43 %	58 %	31 %	72 %

10.3.2 Spalování při 21 % O₂

Uvedenými 21 % kyslíku se rozumí, že právě tolik jej obsahuje přiváděný plyn. Ve skutečnosti však bude v kelímku hodnota o něco nižší. K přesnému určení obsahu kyslíku bezprostředně nad vzorkem by však bylo potřeba vytvořit model proudění okolo kelímku.

Obrázky 33 a 34 opět zobrazují průběhy experimentu. Pro první tři vzorky platí, že i v kyslíkaté atmosféře vykazují stejný průběh, ale pouze do 400 °C, kdy dochází jen k termickému rozkladu. Poté již následuje hoření, kde je naopak velikost vzorku zásadní. Hoření vzorku probíhá pouze tak rychle, jak rychle je mu dodáván kyslík a proto menší vzorek dohoří dříve. Výrazně rychlejší průběh vykazují piliny, kdy díky většímu měrnému povrchu hoří při nižších teplotách a intenzivněji, než stejně hmotný malý vzorek. Kůra je opět podobná dřevu, jen jsou rozkladně reakce méně intenzivní.

Obrázek 33. TGA křivky pro spalování při 21 % O₂Obrázek 34. DTG křivky pro spalování při 21 % O₂

Při 21 % kyslíku stihly všechny vzorky dohořet (velký až během izotermické výdrže). Zbytkovou hmotnost (popel) i pro ostatní atmosféry uvádí tabulka 8.

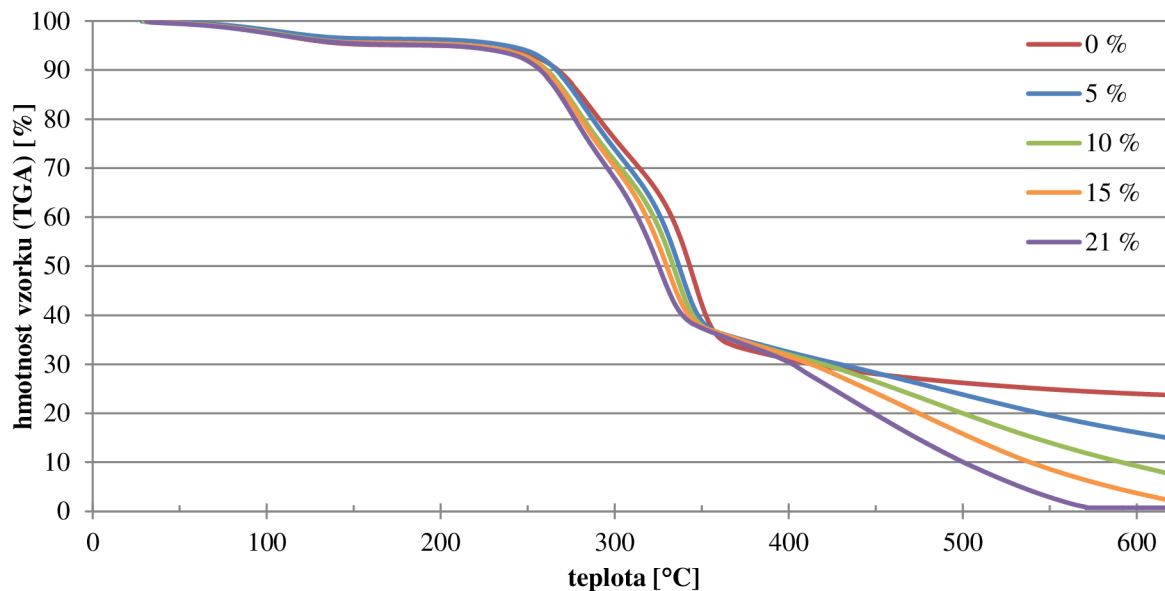
Tabulka 8. Zbytková hmotnost vzorků pro různé složení atmosféry.

	vel	stř	mal	pil	kůr
21 % O ₂	0,56 %	0,71 %	0,80 %	0,57 %	5,68 %
15 %	0,53 %	0,70 %	0,77 %	0,56 %	5,83 %
10 %	2,12 %*	0,59 %	0,50 %	0,51 %	5,74 %
5 %	10,83 %*	2,66 %*	0,56 %	0,69 %	10,81 %*

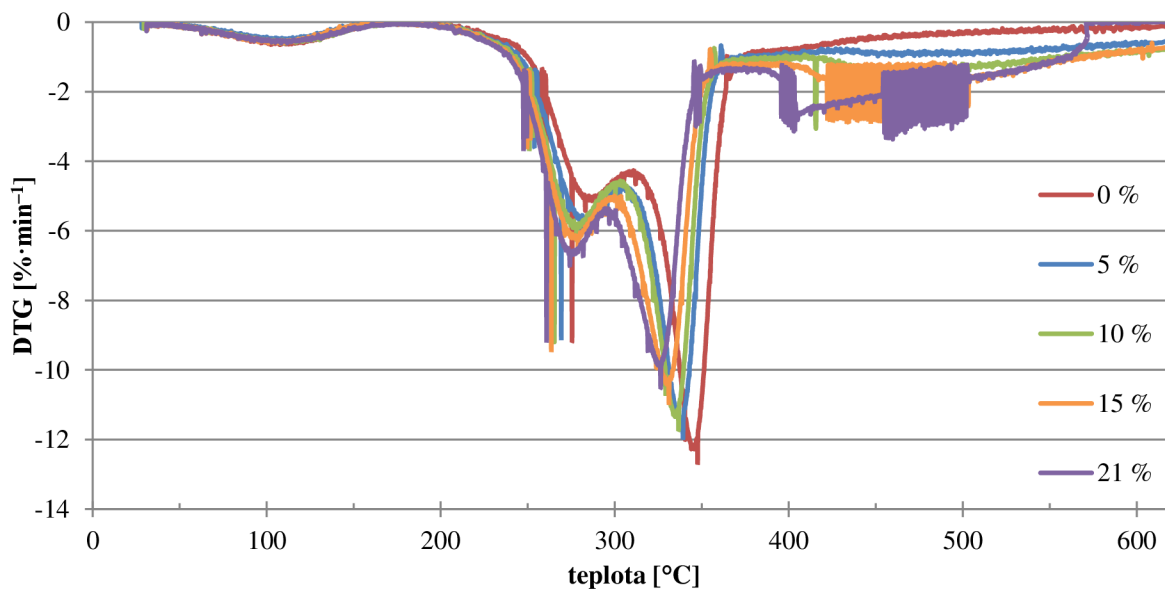
* nedohořel

10.3.3 Vliv obsahu kyslíku na rozklad středního vzorku

Pro porovnání v různých atmosférách byl zvolen střední vzorek, velký i malý však vykazují podobné průběhy. Je zřejmé, že zvyšující se obsah kyslíku posouvá rozkladné reakce k mírně nižším teplotám, zároveň však těmto reakcím klesá intenzita (viz obrázky 35 a 36). Zásadní vliv kyslíku se projevuje nad teplotou 400 °C kvůli oxidaci tuhého zbytku. Také dochází k vyrovnávání obou nejvýraznějších vrcholů – zvýrazňuje se hemicelulózový a zmírňuje celulózový vrchol.



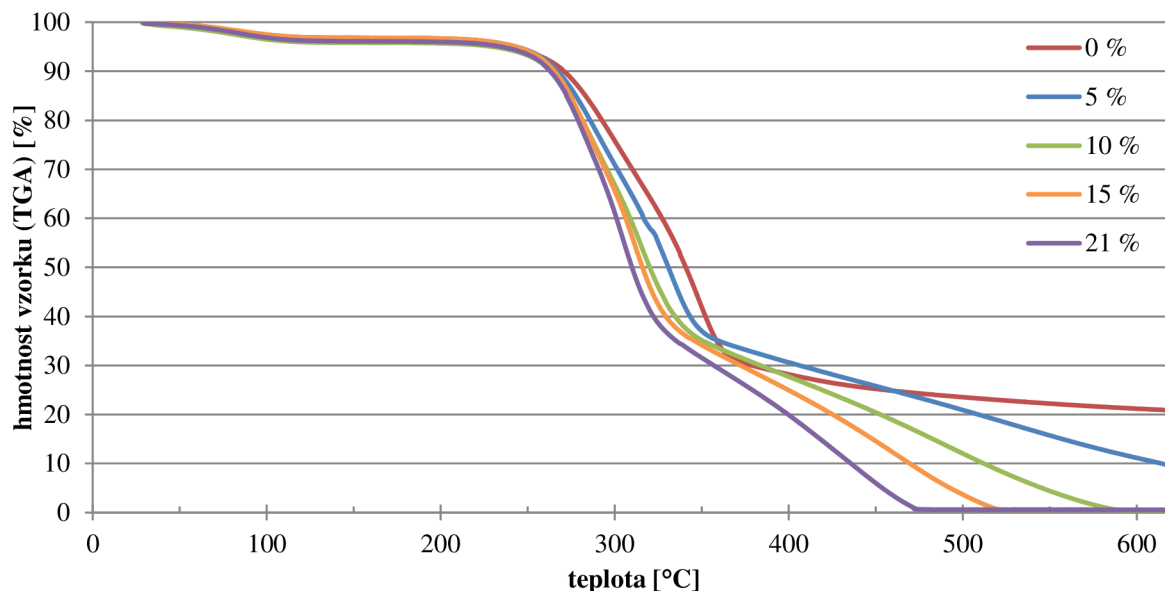
Obrázek 35. TGA křivky pro střední vzorek při různém obsahu kyslíku



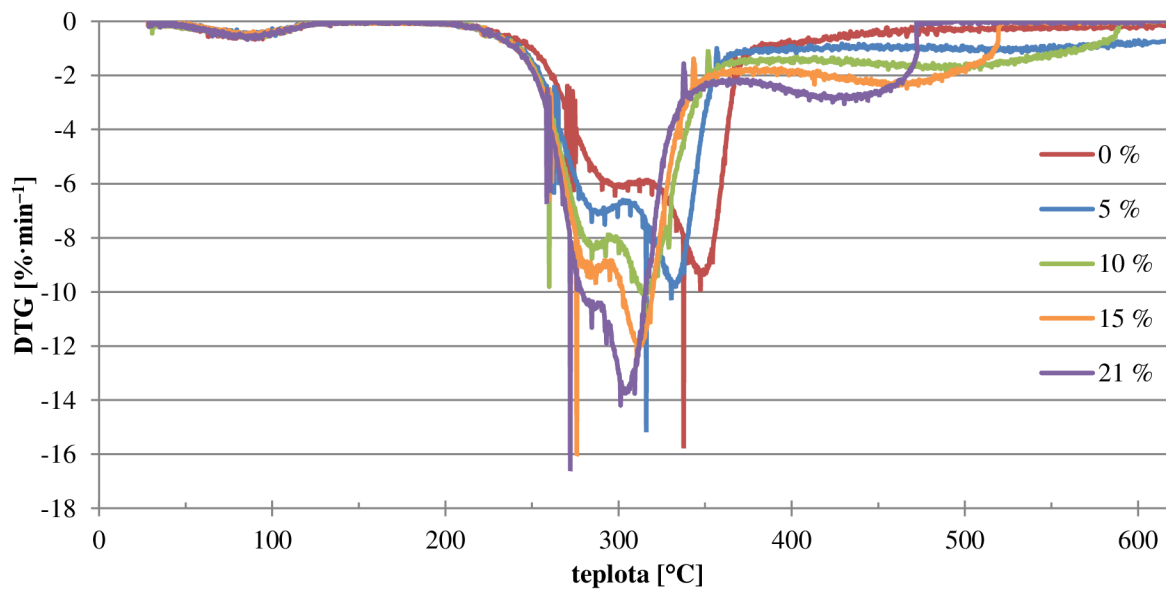
Obrázek 36. DTG křivky pro střední vzorek při různém obsahu kyslíku

10.3.4 Vliv obsahu kyslíku na rozklad pilin

V případě pilin (obrázky 37 a 38) vyšší obsah kyslíku rovněž posouvá rozkladné reakce k nižším teplotám, na rozdíl od kusů dřeva je však rovněž zintenzivňuje, což je pravděpodobně důsledek většího měrného povrchu. Rozklad také probíhá v užším pásmu teplot. Zároveň je potlačován hemicelulózový vrchol, při vyšších koncentracích kyslíku by již pravděpodobně vůbec nebyl pozorovatelný.



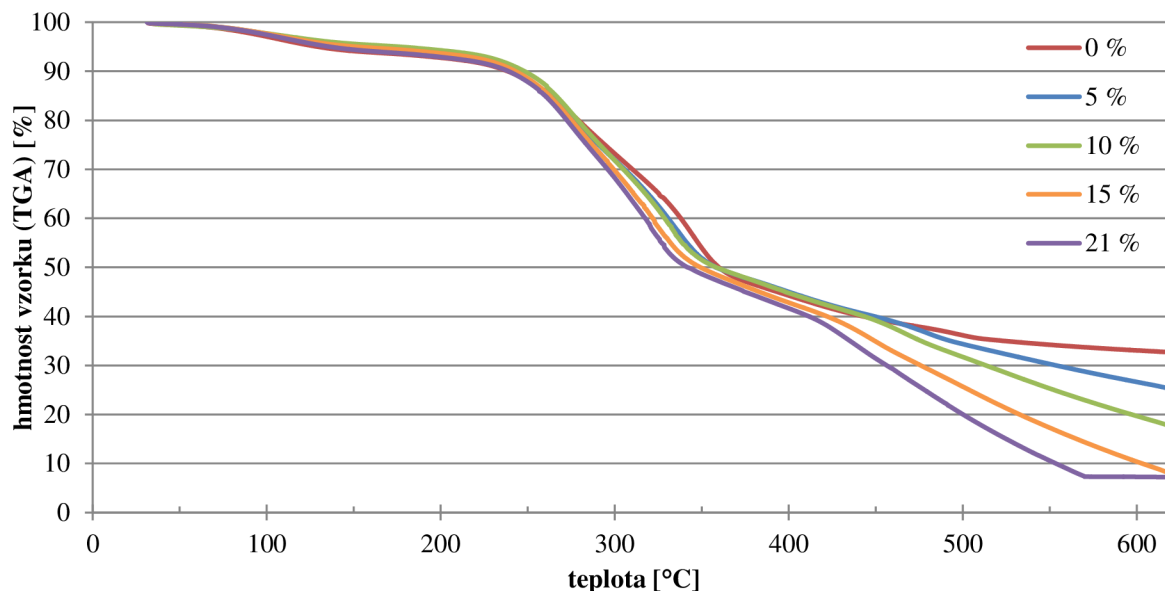
Obrázek 37. TGA křivky pro piliny při různém obsahu kyslíku



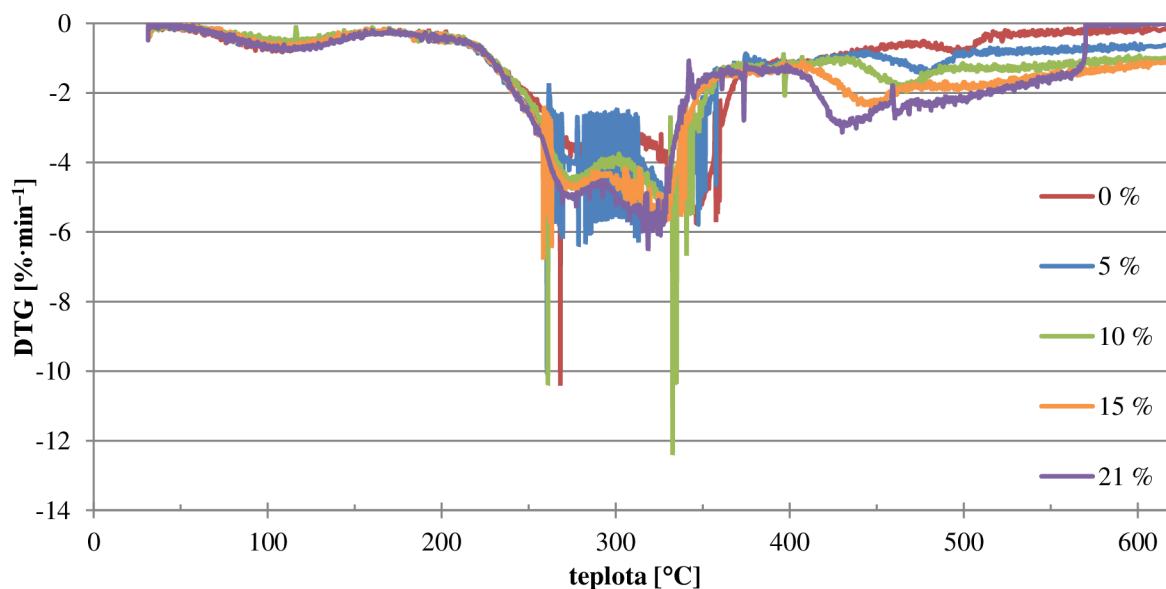
Obrázek 38. DTG křivky pro piliny při různém obsahu kyslíku

10.3.5 Vliv obsahu kyslíku na rozklad kůry

U kůry (obrázky 39 a 40) je mnohem obtížnější vysledovat nějaký přesvědčivý trend. Oblast rozkladů je silně zašuměna s výskytem prudkých rozkladů, nepozorovaných u jiných vzorků. Kůra v 5 % O₂ také jako jediná vykazuje zašumění podobné oblastem E a F (dle označení v obrázku 29) již během rozkladu. Jako jediná má také nevýrazný vrchol v oblasti hoření, který však zřejmě nesouvisí s hořením, neboť se vyskytuje i při pyrolýze.



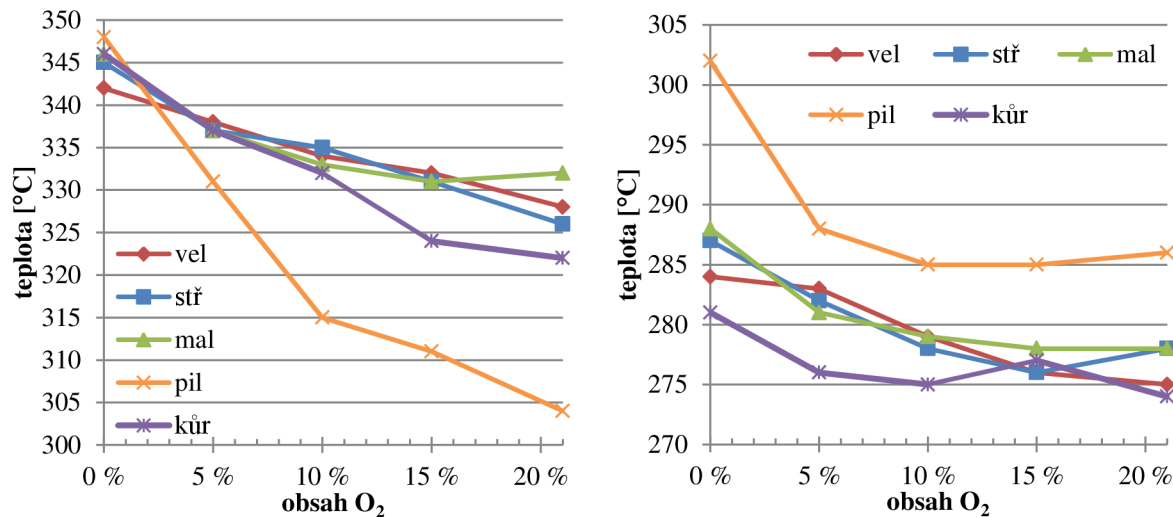
Obrázek 39. TGA křivky pro kůru při různém obsahu kyslíku



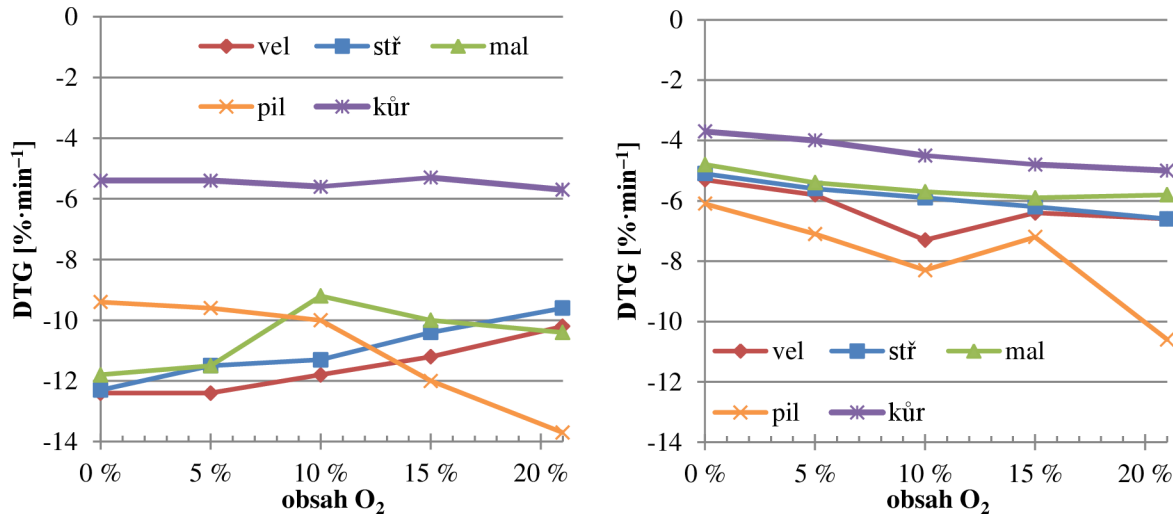
Obrázek 40. DTG křivky pro kůru při různém obsahu kyslíku

10.3.6 Vliv typu vzorku a atmosféry na vrcholy celulózy a hemicelulózy

Na následujících obrázcích 41 a 42 je znázorněn vliv typu vzorku a obsahu kyslíku na teplotu a intenzitu maxima nejvýraznějších rozpadových reakcí – rozpadu celulózy a hemicelulózy. Prakticky ve všech případech lze pozorovat, že v atmosféře bohaté na kyslík dochází k rozpadu dříve a to zejména v případě pilin. Intenzita se snižuje pro dřevo, zvyšuje pro piliny a zůstává konstantní pro kůru v případě celulózy. Intenzita rozpadu hemicelulózy roste s obsahem kyslíku téměř vždy.



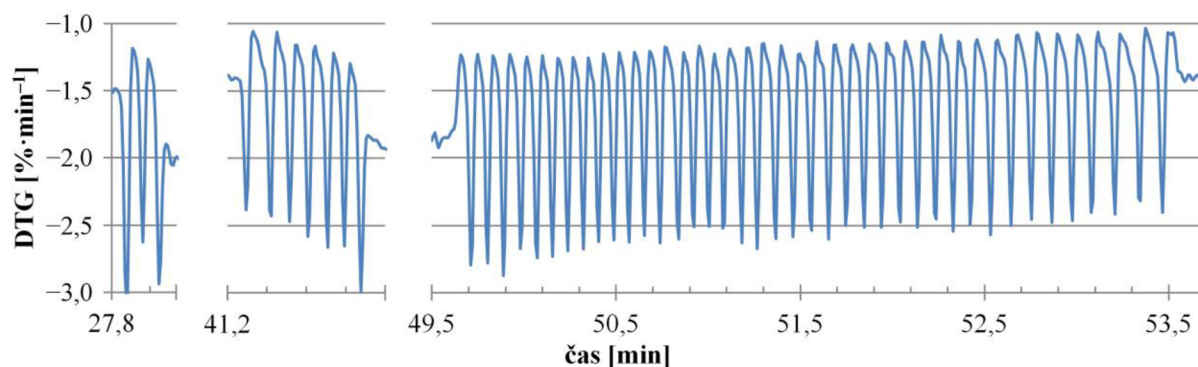
Obrázek 41. Teplota rozkladu celulózy (vlevo) a hemicelulózy (vpravo)



Obrázek 42. Intenzita rozkladu celulózy (vlevo) a hemicelulózy (vpravo)

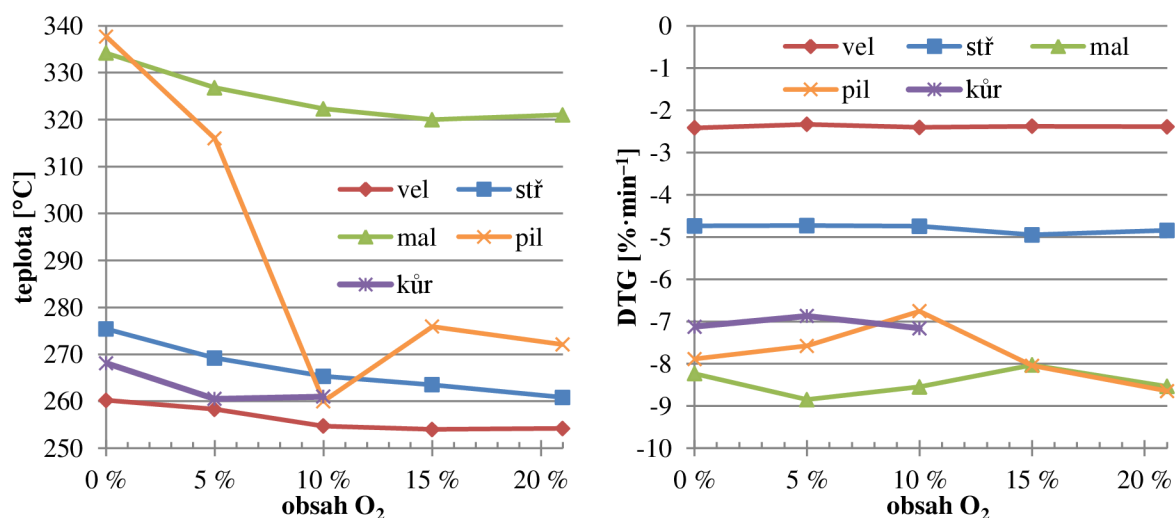
10.3.7 Ostatní pozorované jevy

Během experimentu byly také pozorovány další jevy, jež pravděpodobně ne vždy souvisí se samotným vzorkem. Označení oblastí je v obrázku 29. Oblasti A, E a F jsou pravděpodobně způsobeny kmitáním samotného nosiče, způsobeným prouděním a turbulencemi okolo kelímku protékajících plynů. Intenzita těchto kmitů závisí na hmotnosti vzorku, budicí síla je tudíž pokaždé stejná, navíc perioda je téměř konstantní ve všech případech (5 – 6 sekund). Pozoruhodné je, že oblasti E a F se vyskytují ve 21 % kyslíku u všech tří vzorků dřeva, v 15 % pouze u velkého a středního vzorku, v ostatních atmosférách chybí. Oblast A se vyskytuje ve všech 25 případech. Zvláštní je také fakt, že oblast výskytu těchto tří oblastí jakoby závisí na intenzitě úbytku, jinak řečeno, kmity všech tří oblastí kmitají okolo stejné hodnoty derivace hmotnosti. Tento problém by pravděpodobně vyřešilo použití jiného kelímku. Obrázek 43 zobrazuje zleva oblasti A, E a F jednoho ze stejných vzorků z kapitoly 10.2.



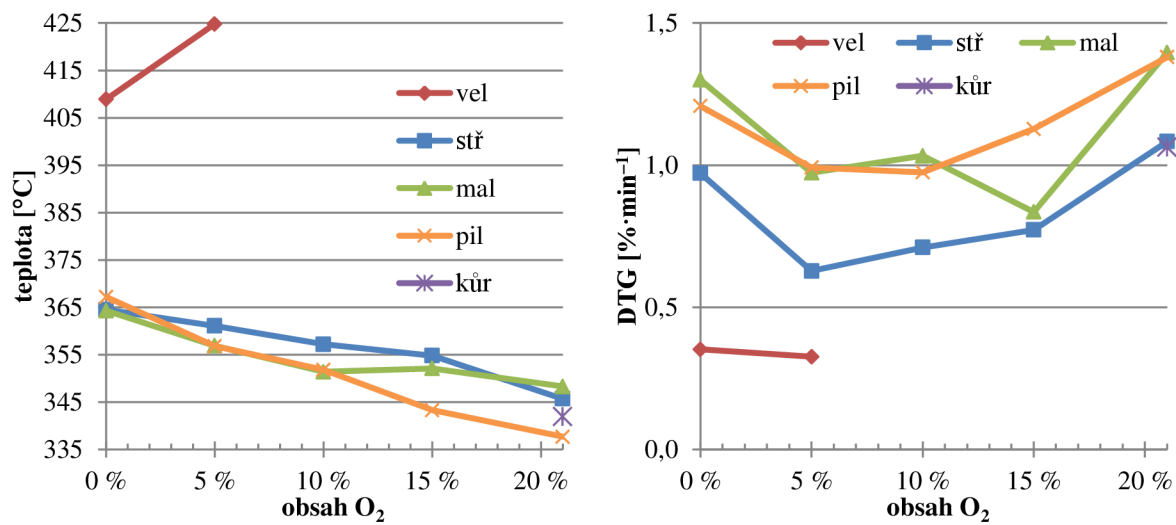
Obrázek 43. Zvětšené oblasti A, E a F

Způsob vzniku oblasti B je neznámý. Tvar křivky by odpovídal prudkému jednostupňovému rozkladu nějaké neznámé sloučeniny či chemické vazby, stejně tak závislost teploty, při níž událost nastává, na obsahu kyslíku. Jak však naznačuje obrázek 44, je intenzita této reakce (relativní, po odečtení ostatních probíhajících rozkladných procesů) rovněž nepřímo úměrná hmotnosti vzorku. Jinými slovy, při této události dojde během 4 sekund k úniku asi 170 mg hmoty bez ohledu na hmotnost vzorku. Dalším možným vysvětlením by byl úlet drobné části vzorku, proti čemuž však hovoří přílišná podobnost a pravidelnost všech těchto událostí (při pokusu reprodukovatelnosti nastaly prakticky při stejné teplotě – při 262,03 a 262,04 °C). U dvou vzorků kůry se událost neobjevila.



Obrázek 44. Teplota a relativní intenzita neznámého děje v oblasti B

Děj D je unikátní v tom, že naopak dochází ke zpomalení úbytku hmotnosti. Tento děj se objevuje téměř vždy právě na konci rozpadu celulózy. Obrázek 45 opět potvrzuje závislost intenzity na hmotnosti. Několikrát se děj neobjevil.



Obrázek 45. Teplota a relativní intenzita neznámého děje v oblasti D

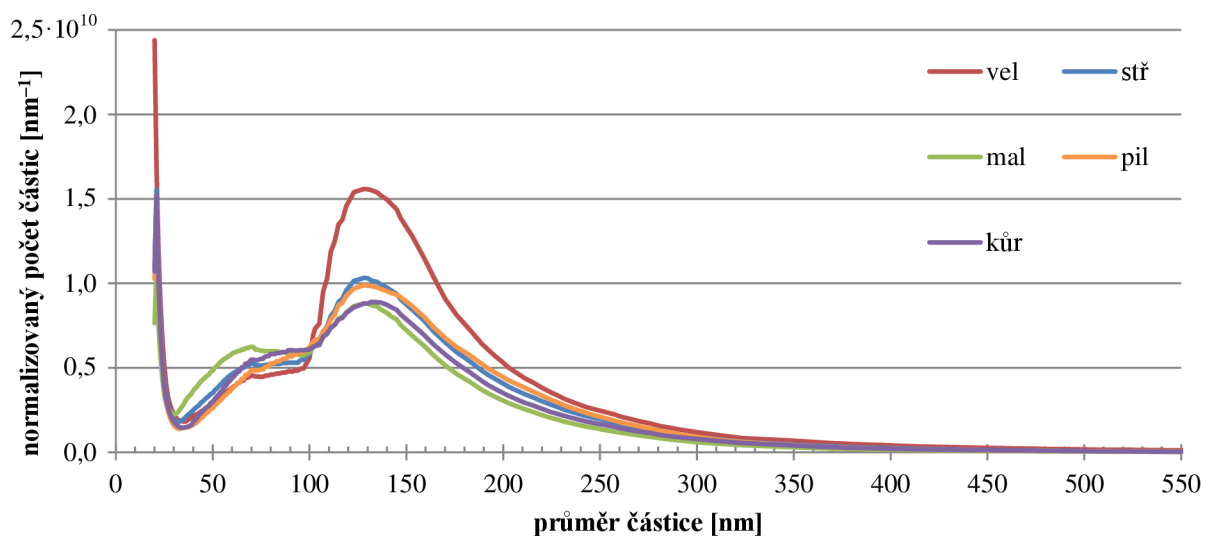
Oblastí C se rozumí sada několika drobných rozpadů, jejichž intenzita konečně nezávisí na hmotnosti a snad je tedy lze vysvětlit rozkladem určitých sloučenin. Počet těchto dějů se pohybuje v rozmezí od 11 do 15, ale u některých vzorků (zejména kůry) jsou prakticky nerozlišitelné. Jejich maximální intenzita se pohybuje okolo $-0,5 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$.

10.4 TSI

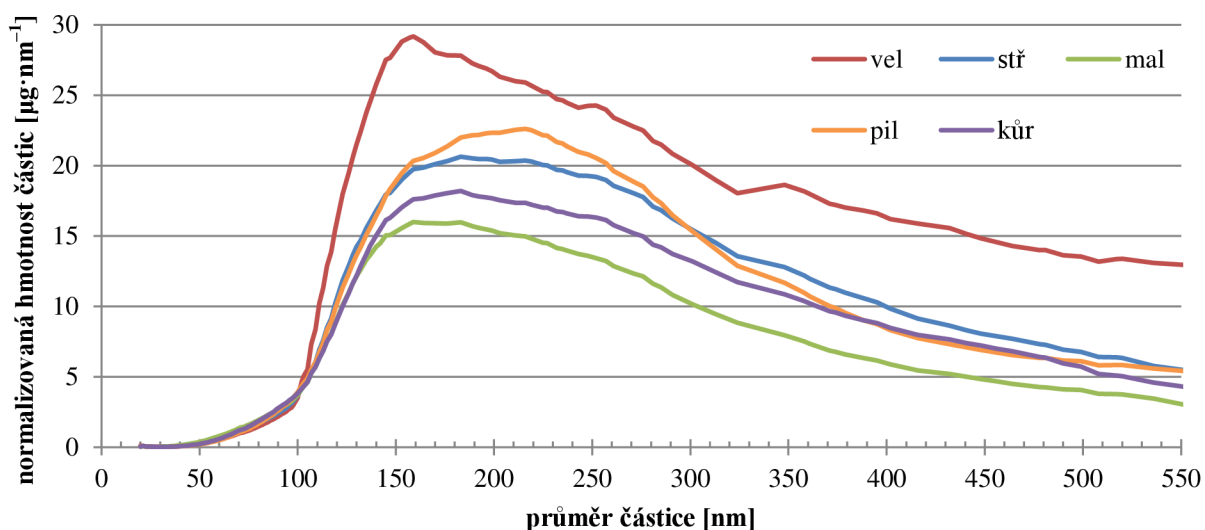
Grafy v této kapitole zobrazují souhrnně počet a hmotnost částic za celé 110 minut trvající měření. Zde tedy není podstatné, při které teplotě vzniká nejvíce částic, ale kolik jich celkově vznikne spálením jednoho vzorku. Počty částic i hmotnost jsou uvedeny v absolutních hodnotách za celé měření, pro koncentraci v cm^{-3} je třeba uvedené hodnoty vydělit objemem aerosolu za jedno měření, což je 250 cm^3 . Hmotnost byla vypočtena z naměřeného počtu částic za předpokladu přesně sférických částic. Hustota takto jemných částic je neznámá, proto byla použita hodnota přednastavená výrobcem TSI a to $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

10.4.1 Pyrolýza (0 % O₂)

Na koncentraci částic má velikost vzorku zásadní vliv. Na obrázku 46 je u všech vzorků pozorovatelný jeden hlavní vrchol odpovídající 128 nm (132 nm pro kůru). Koncentrace také prudce stoupají pro nejmenší částice, nicméně tato oblast je na okraji měřitelného rozsahu a pro ověření věrohodnosti by bylo vhodné provést v této oblasti další výzkum. Výrazně nejvíce částic produkuje velký vzorek, rozdíl mezi středním a malým není tak podstatný. Ze tří vzorků stejné hmotnosti tvoří nejméně částic dřevo, piliny dokonce produkují stejné množství částic jako dvakrát těžší střední vzorek. Obrázek 47 pak znázorňuje hmotnostní koncentrace. Je vidět, že největší hmotnost nesou částice větších průměrů, než výše zmíněných 128 nm. V tomto zobrazení je také mnohem lépe vidět rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Za povšimnutí stojí, že ačkoli částice nad 400 nm jsou početně velice nevýrazné, hmotnostně tvoří velkou část produkované hmoty.



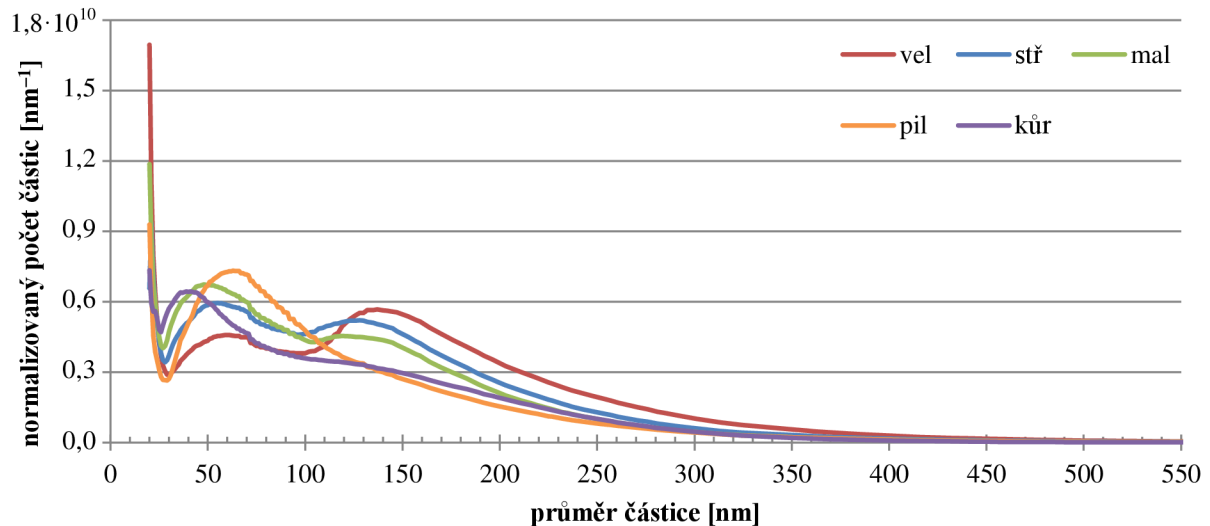
Obrázek 46. Celkový počet částic při pyrolýze (0 % O₂)



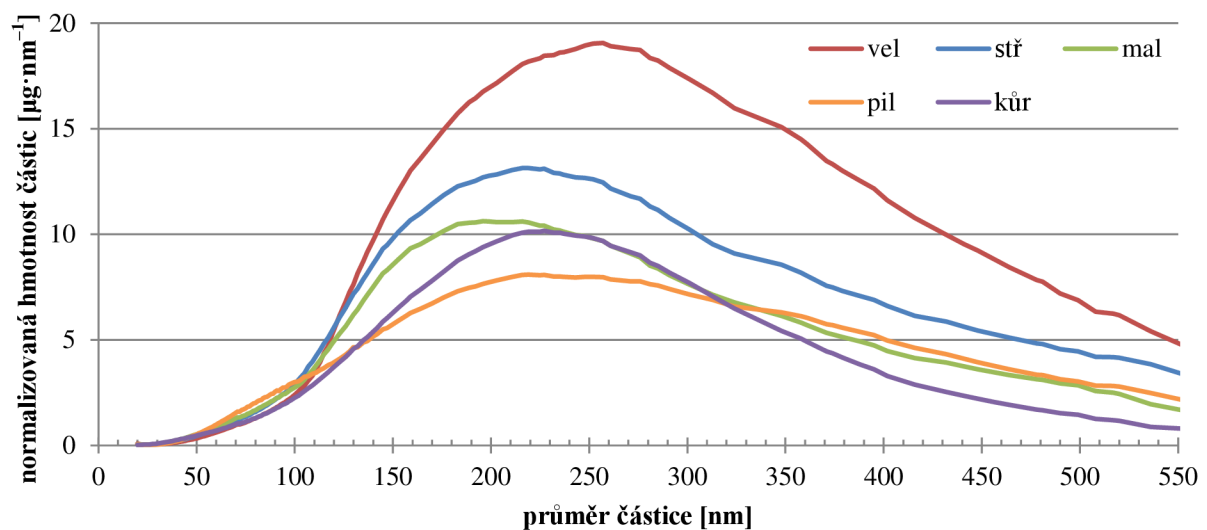
Obrázek 47. Celková hmotnost částic při pyrolýze (0 % O₂)

10.4.2 Spalování při 21 % O₂

Při dostatku kyslíku je vrchol počtu částic okolo 130 nm mnohem méně výrazný, začíná se projevovat vrchol okolo 50 nm (viz obrázky 48 a 49). Celková koncentrace částic je výrazně nižší ve všech případech. Hmotnostně nejvíce částic produkuje opět velký vzorek. Střední vzorek, ač je asi dvakrát těžší než malý vzorek, produkuje v celém rozmezí měřených průměrů jen o trochu více hmotnosti částic.



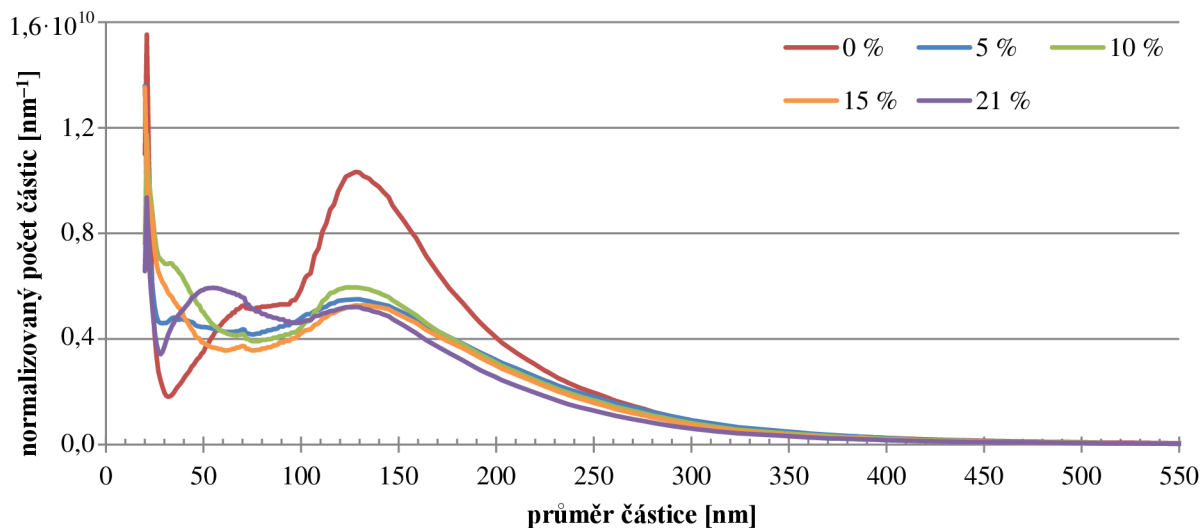
Obrázek 48. Celkový počet částic pro spalování při 21 % O₂



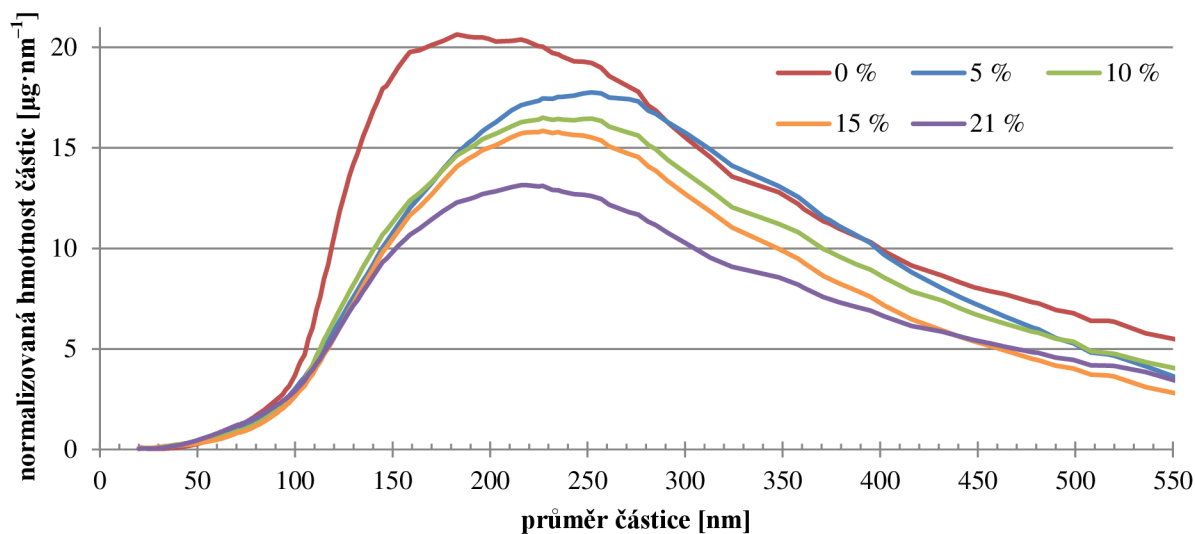
Obrázek 49. Celková hmotnost částic pro spalování při 21 % O₂

10.4.3 Vliv obsahu kyslíku na produkci částic ze středního vzorku

Nejvýraznější vrchol lze pozorovat při pyrolýze okolo 128 nm, naopak okolo 32 nm je pak částic nejméně (viz obrázky 50 a 51). Zdá se, že zvyšující se obsah kyslíku nemá na polohu tohoto vrcholu zásadní vliv, spíše dochází ke zvýšení počtu částic pod 60 nm v průměru. Hmotnostní koncentrace však jednoznačně potvrzují úbytek hmotnosti částic pro vyšší obsahy kyslíku.



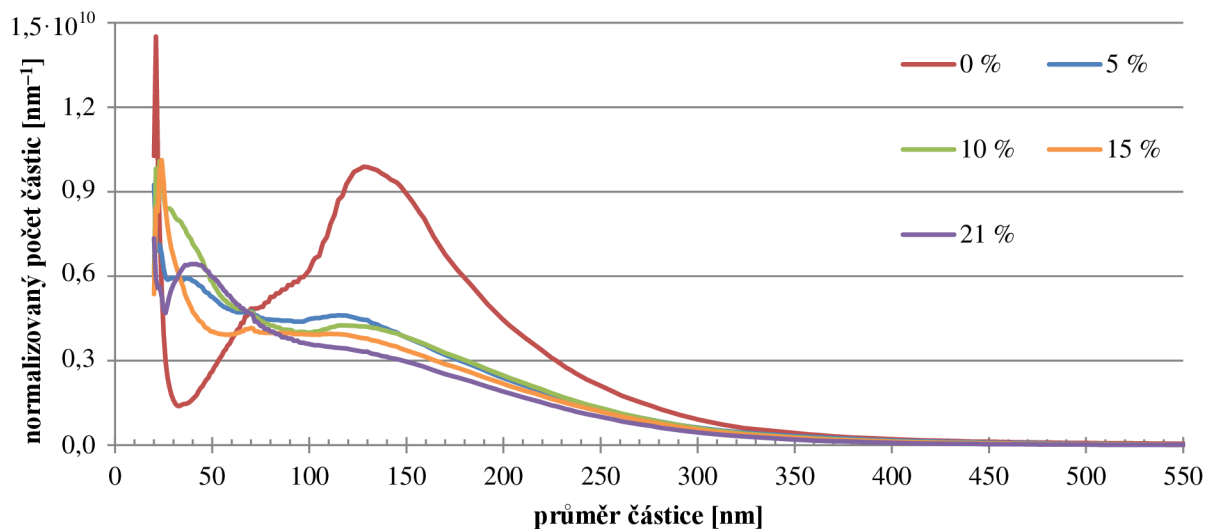
Obrázek 50. Celkový počet částic pro střední vzorek při různém obsahu kyslíku



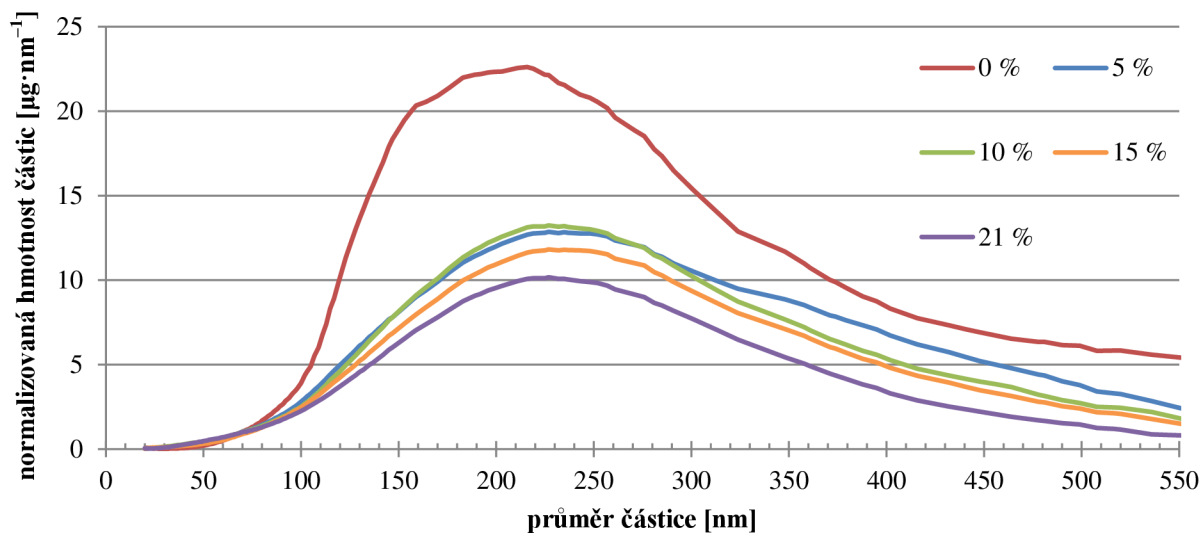
Obrázek 51. Celková hmotnost částic pro střední vzorek při různém obsahu kyslíku

10.4.4 Vliv obsahu kyslíku na produkci částic z pilin

I v případě pilin se při pyrolýze tvoří částice v nejhojnějším počtu. Stačí však přidat 5 % kyslíku a koncentrace (včetně hmotnostní) rapidně klesá (viz obrázky 52 a 53).



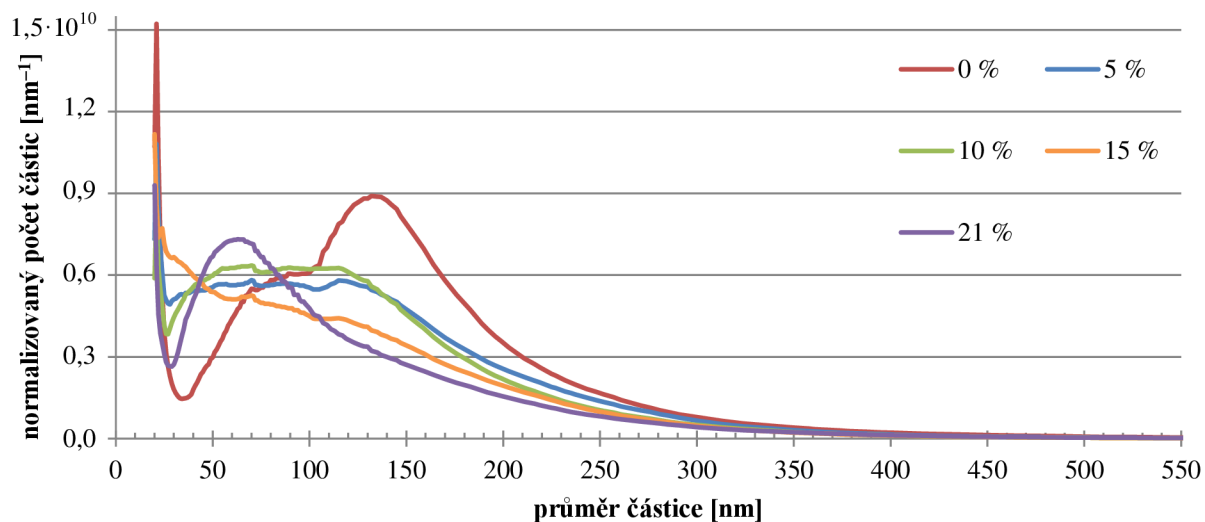
Obrázek 52. Celkový počet částic pro piliny při různém obsahu kyslíku



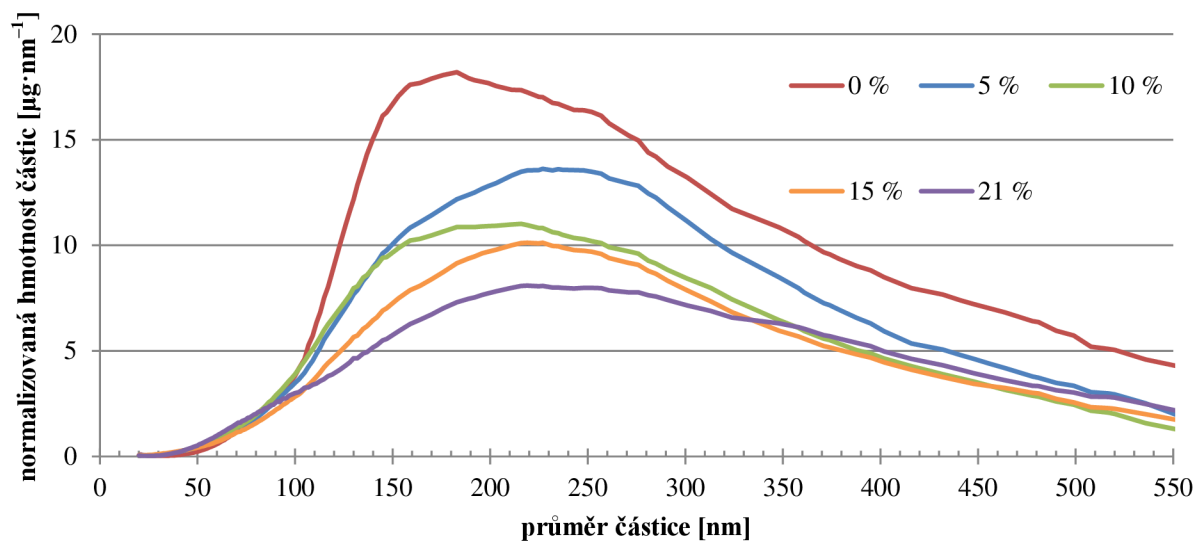
Obrázek 53. Celková hmotnost částic pro piliny při různém obsahu kyslíku

10.4.5 Vliv obsahu kyslíku na produkci částic z kůry

Kůra co do počtu částic nevykazuje žádný zjevný trend, což jen potvrzuje domněnku, že kůra je mnohem heterogennější než čisté dřevo (viz obrázky 54 a 55). Na základě této skutečnosti je možné, že opakováním experimentu by bylo dosaženo jiných křivek. Hmotnostní koncentrace naproti tomu potvrzuje vše dříve pozorované, totiž že vyšší obsah kyslíku snižuje hmotnost vznikajících částic.



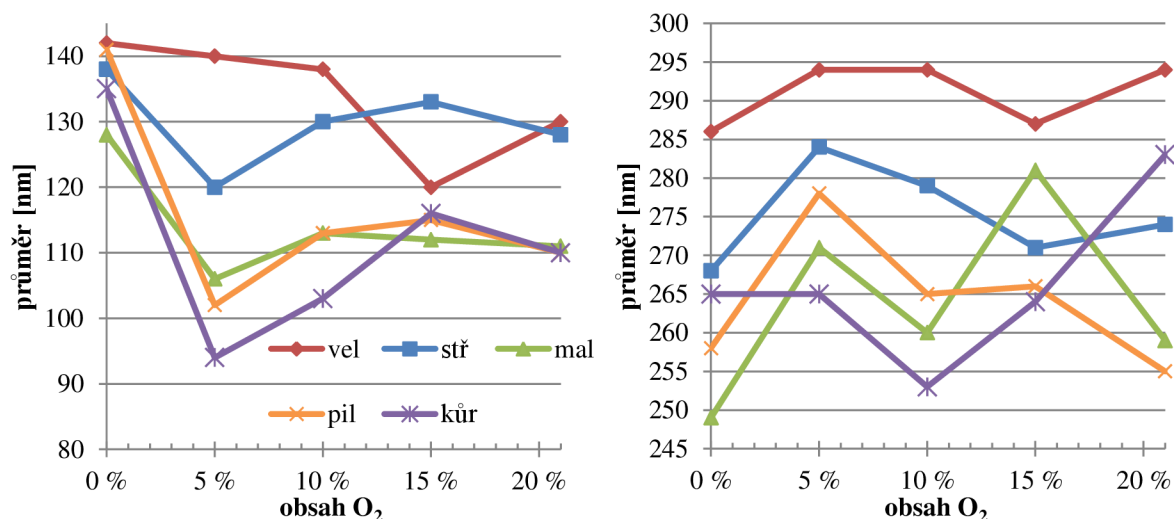
Obrázek 54. Celkový počet částic pro kůru při různém obsahu kyslíku



Obrázek 55. Celková hmotnost částic pro kůru při různém obsahu kyslíku

10.4.6 Medián početní a hmotnostní koncentrace

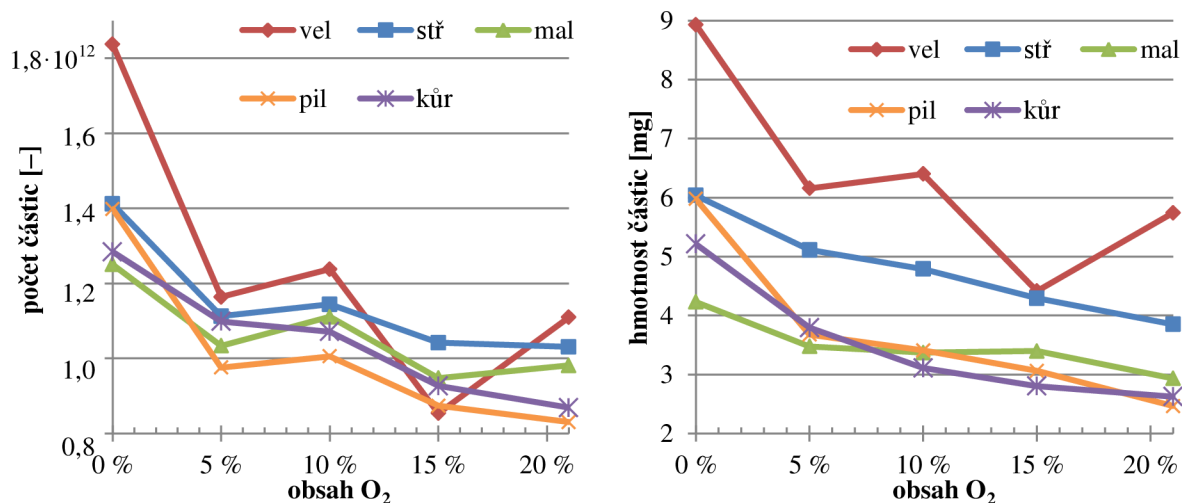
Ačkoli obsah kyslíku má vliv na medián počtu vznikajících částic, nedá se jednoznačně říct, zda jej zvyšuje či snižuje (viz obrázek 56). Totéž platí i pro hmotnosti. Přesto je pozoruhodné, že v měřeném rozsahu průměrů (19 – 550 nm) je polovina počtu částic průměrů menších než 120 nm, v případě hmotnostní koncentrace je to asi do 270 nm. Dá se říci, že větší vzorek produkuje větší (a také hmotnější) částice. Nejjemnější částice pak pravděpodobně produkuje kůra.



Obrázek 56. Medián početní (vlevo) a hmotnostní (vpravo) koncentrace, legenda je platná pro oba grafy

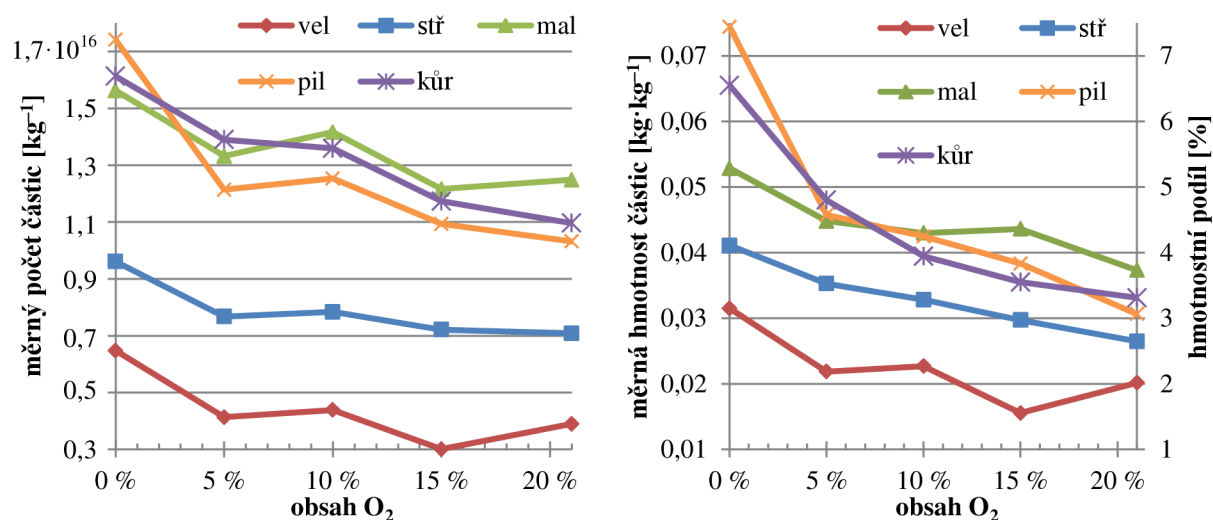
10.4.7 Celkový počet a hmotnost částic

Protože všechna měření trvala stejnou dobu a probíhala za identických podmínek (s výjimkou složení atmosféry), lze mezi sebou porovnávat celkový počet a hmotnost částic. V obrázku 57 se opět potvrzuje skutečnost zmíněná dříve, totiž že se zvyšujícím se obsahem kyslíku se snižuje počet i hmotnost částic. Pro všechny typy vzorků byla pyrolýza na částice nejbohatší. Velký vzorek spalovaný v 15 % kyslíku byl bohužel ovlivněn předchozím nesouvisejícím testem, kdy bylo v TGA dosaženo 1200 °C a došlo tak k „vypálení“ z kondenzovaných látek z předchozího testu, což se projevilo úbytkem počtu i hmotnosti částic. Nejmenší počet částic (mimo pyrolýzu) produkují piliny, hmotnostně jim konkuruje i kůra.



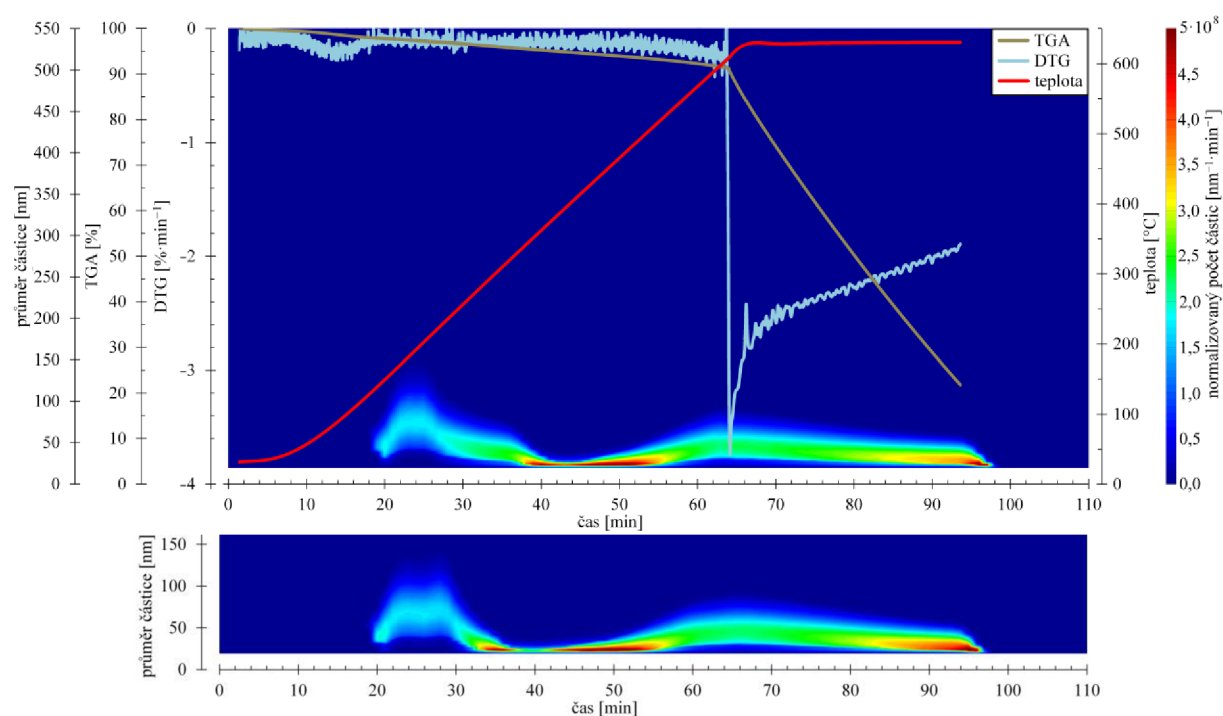
Obrázek 57. Celkový počet (vlevo) a hmotnost (vpravo) zaznamenaných částic

Vzorky dřeva však měly různé hmotnosti a je tedy logické, že větší kusy produkovaly více částic. Proto byly v následujícím obrázku 58 vyděleny hodnoty z obrázku 57 hmotností samotného vzorku. Je patrné, že i když velký vzorek produkuje prakticky vždy nejvíce částic, v poměru k hmotnosti jich tvoří výrazně nejméně. Spálením velkého vzorku při atmosférickém obsahu kyslíku se 2 % původní hmotnosti přemění na částice průměru 19 – 550 nm. Hůře jsou na tom vzorky menší (malý, piliny, kůra), které mohou na 1 mg (potažmo kg) paliva produkovat až dvojnásobnou hmotnost částic a trojnásobný počet částic. Z toho vyplývá, že menší vzorky produkují jemnější a tudíž nebezpečnější částice.



Obrázek 58. Celkový počet (vlevo) a hmotnost (vpravo) zaznamenaných částic vztažený na 1 kg hmotnosti vzorku

Nabízí se otázka, jak vyhodnocovat vzorky, které nestihly dohořet, popřípadě pouze prošly pyrolýzou. Proto byly provedeny další dva experimenty. První byl s prázdným kelímkem, tj. bez vzorku, za identických podmínek jako ostatní měření. V druhém případě byl vzorkem tuhý zbytek po jednom z předchozích testů. Ten byl ohřát v inertní atmosféře na 600 °C, poté se při konstantní teplotě 630 °C začalo do TGA vhnět 21 % kyslíku. Během ohřevu došlo k úbytku hmotnosti na 91 %, pravděpodobně rozkladem zbytku ligninu. Po vpuštění kyslíku začal vzorek hořet postupně se snižující rychlostí od 3 do 2 %·min⁻¹. Oba tyto testy zobrazuje obrázek 59. Ve spodní části je test naprázdno, v horní pak test s tuhým zbytkem. Je vidět, že samotné hoření tuhého zbytku (dřevěného uhlí) neprodukuje žádné částice navíc oproti testu naprázdno. Lze tedy předpokládat, že nespálené zbytky vzorků by již žádné částice navíc nevyprodukovaly.



Obrázek 59. Test zahoření tuhého zbytku (nahore) a bez vzorku (dole)

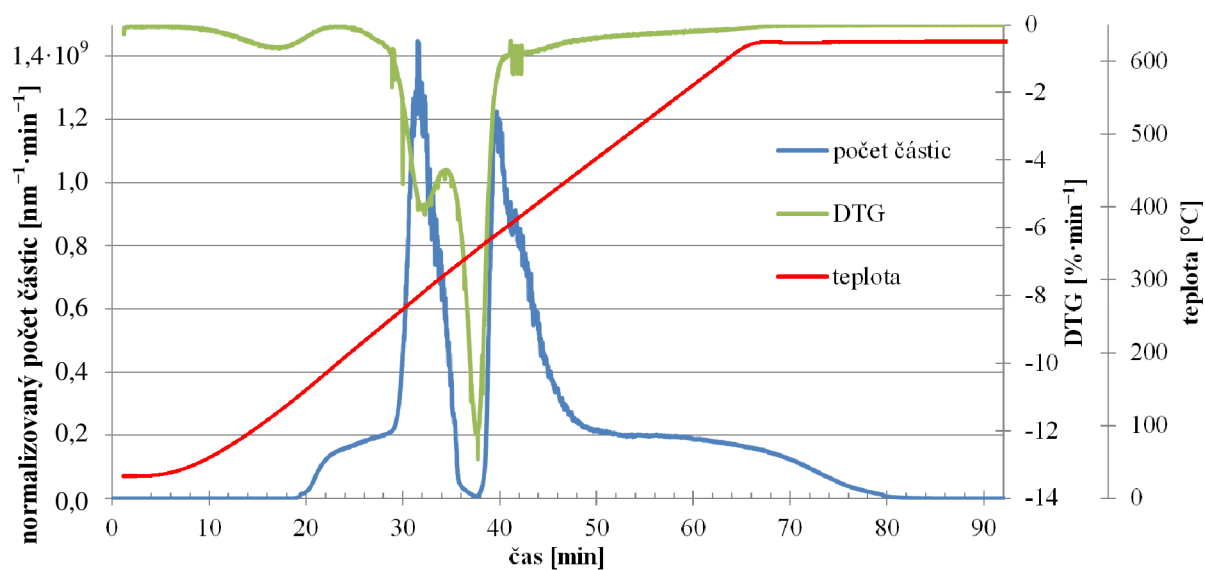
Jak je vidět z obrázku 59, i při prázdném kelímku vzniká nezanedbatelné množství částic, pravděpodobně vznikajících erozí keramického kelímku či samotné pece. Přístroj TGA je primárně určen jen k měření křivek úbytku hmotnosti, kde tento jev není nijak podstatný, na počet ultrajemných částic však vliv dozajista má. Vznikající částice mají velikost maximálně 150 nm a jejich počet je závislý na teplotě. Celkový počet takto vzniklých částic je $5,6 \cdot 10^{11}$, celková hmotnost pak 0,054 mg. Při srovnání s obrázkem 57 je vidět, že počet částic z prázdného kelímku může tvořit i více než polovinu částic vzorku. Tento počet však nelze jednoduše odečíst, neboť tyto drobné částice zcela jistě zkoagulují s většími, vzniklými spalovacím procesem, čímž dojde k jejich značnému úbytku. Z tohoto důvodu je třeba počty částic brát s rezervou – pokud některý vzorek dohořel dříve, bude vykazovat vyšší počet částic, značně ovlivněný tímto částicovým pozadím a tudíž nesouvisející se samotným spalováním. Hmotnost částic částicového pozadí je však velice malá, jen asi 1 % ve srovnání s běžným experimentem. Hmotnostní křivky jsou tedy pozadím téměř neovlivněny.

10.5 Kompozitní grafy

Následující grafy vznikly spojením dat z přístrojů TGA a TSI. Díky tomu lze pozorovat průběh vzniku částic v souvislosti s ději probíhajícími ve vzorku.

10.5.1 Kontinuální měření

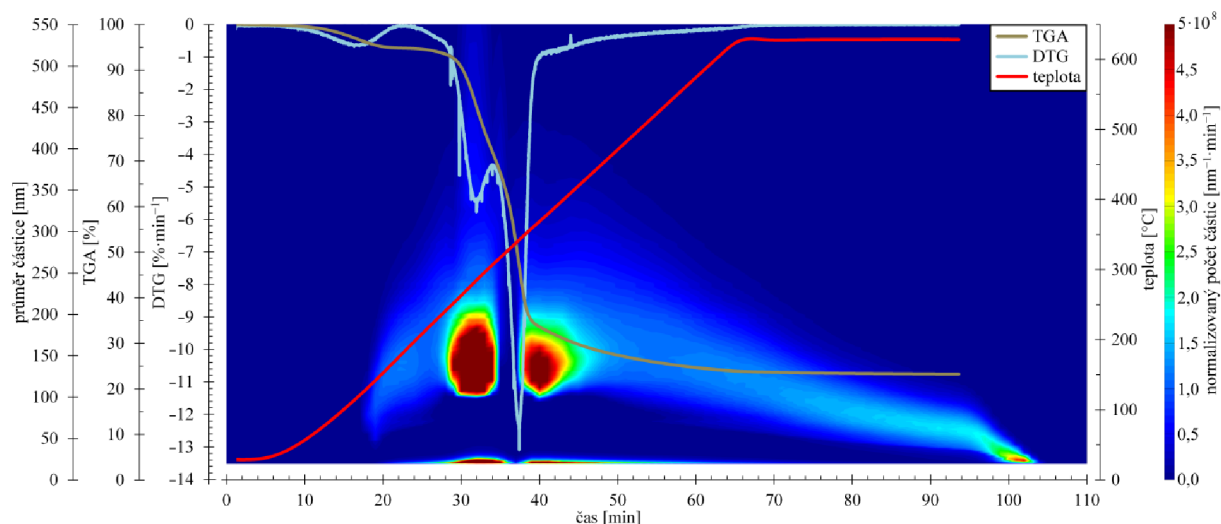
Vzorek A byl vyhrazen pro kontinuální měření jedné velikosti částice a to 126,3 nm (jeden z kanálů přístroje TSI, okolo běžného maxima koncentrace částic). Byl zvolen stejný teplotní program jako pro ostatní vzorky, atmosféra byla bez kyslíku. Na obrázku 60 je vidět, že během odpařování vlhkosti k tvorbě částic nedochází. Ty začínají vznikat při teplotě okolo 144 °C (první částice byly zaznamenány již při 130 °C), což přibližně odpovídá počátku rozpadu ligninu. První (a absolutní) maximum je při teplotě 277 °C, kdy se rozkládá hemicelulóza. Při maximu rozkladu celulózy naopak dochází k velice rapidnímu úbytku částic (oproti obojím maximům o tři řády, na 27 000 cm⁻¹). Tato oblast minimální produkce částic nastala při teplotách 326 – 348 °C a byla pozorována ve většině vzorků. Druhé maximum odpovídá teplotě 361 °C, kdy je rozklad celulózy již téměř ukončen a jedinou dosud nerozloženou složkou je lignin. Poté následuje postupný úbytek částic až do konce měření. Ačkoli jsou na obou křivkách parná dvě maxima, ztotožnit lze jen první vrchol počtu částic s vrcholem rozkladu hemicelulózy. I se započítáním dopravního zpoždění nastává nižší vrchol počtu částic až 1,5 minuty po vrcholu rozkladu celulózy.



Obrázek 60. Kontinuální měření vzorku A pro velikost částic 126,3 nm

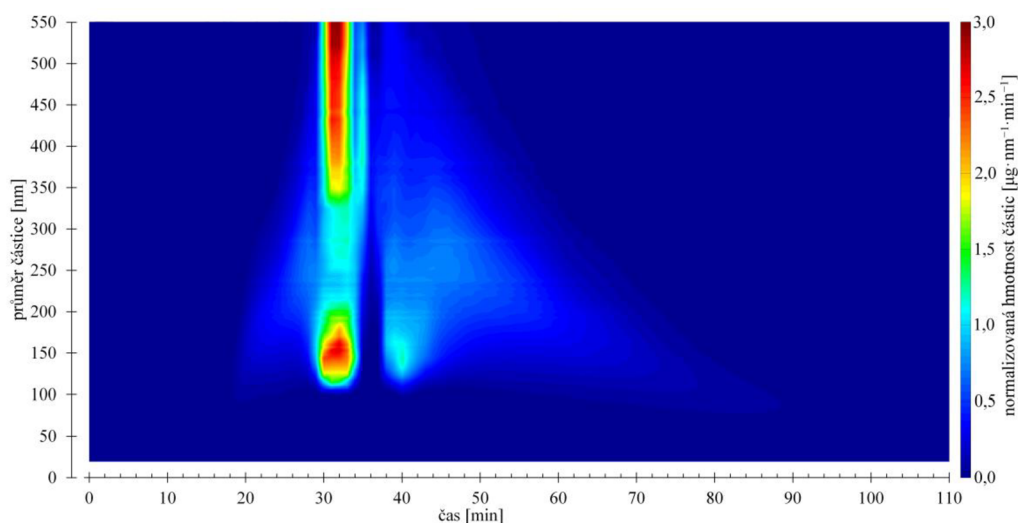
10.5.2 Pyrolýza velkého vzorku

Obrázek 61 jen potvrzuje všechny závěry z předchozí kapitoly. Pouze vrchol rozkladu hemicelulózy nastává ve stejný okamžik, jako vrchol počtu částic. Vrchol rozkladu celulózy připadá zhruba na oblast úbytku částic mezi dvěma maximy. Tato mezera je patrná v celém rozsahu velikostí částic a zužuje se s klesající velikostí vzorku, u malého byla velmi nevýrazná. Okolo 33. minuty vznikalo znatelné množství i největších částic.



Obrázek 61. Kompozitní graf průběhu pyrolýzy velkého vzorku

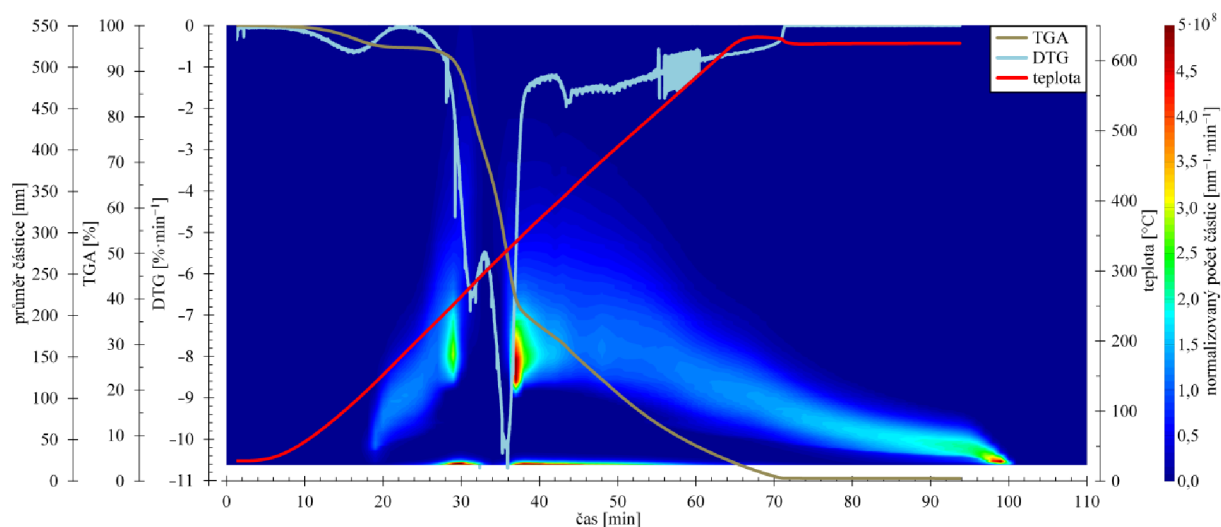
Graf zobrazující hmotnost zachycených částic (obrázek 62) potvrzuje, že během prvního maxima tvořily větší částice významný podíl hmotnosti zachycených částic, ač jsou početně méně významné. Dá se předpokládat, že v daném okamžiku vznikalo velké množství částic větších než 550 nm, tvořící většinu hmotnosti prachu ve spalínách. Obě maxima jsou stále patrná, což je způsobeno obrovským množstvím zaznamenaných částic v této oblasti. Částice menší než 100 nm nejsou hmotnostně příliš významné. V hmotnostním grafu je mezera mezi maximy méně patrná a zdá se, že se zde tvoří méně početné, avšak větší částice.



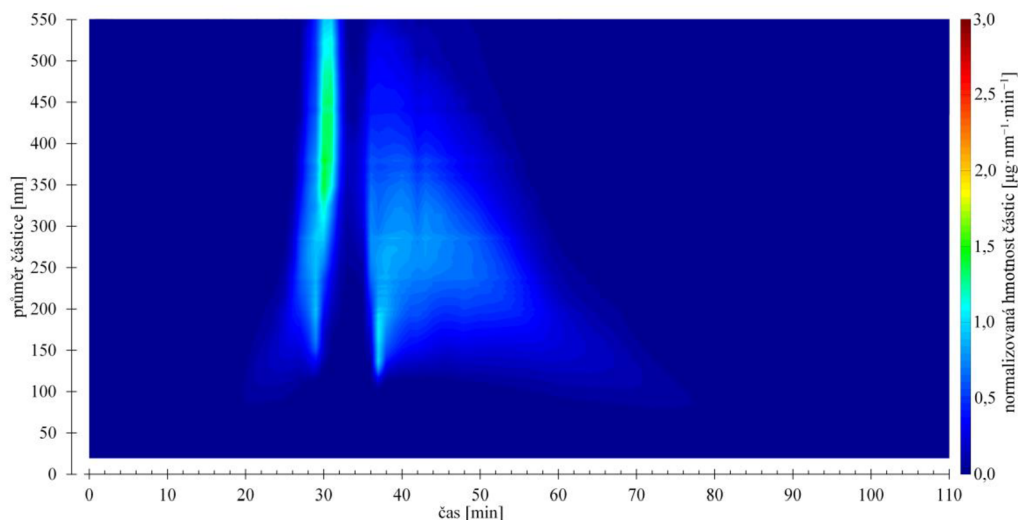
Obrázek 62. Graf hmotnosti zachycené přístrojem v průběhu měření velkého vzorku při pyrolýze

10.5.3 Spalování velkého vzorku při 21 % O₂

V případě spalování v atmosféře s 21 % kyslíku (obrázek 63) připadají dokonce obě hlavní rozkladné reakce právě do oblasti minimální produkce částic. Je vidět, že zahoření vzorku (mírné snížení derivace hmotnosti ve 43. minutě) skutečně počet částic nijak neovlivňuje. Zahořením se zde myslí rychlá oxidace uhlíku, zda se zde objevuje také plamen, není známo.

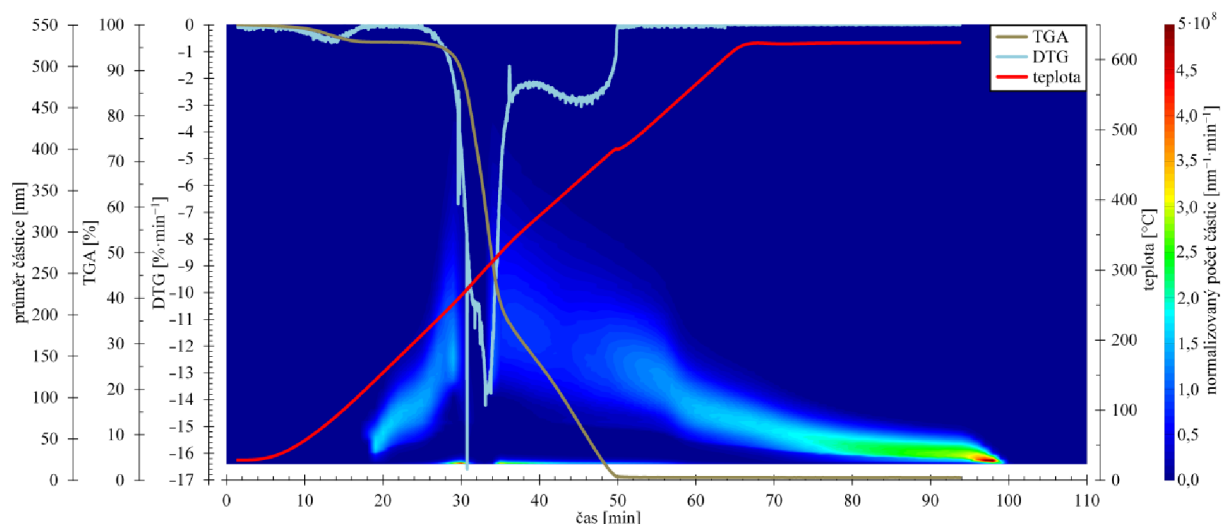


Při atmosférickém obsahu kyslíku byl naměřen mnohem menší počet částic než při pyrolýze, čemuž odpovídá i menší hmotnost (viz obrázek 64). Během prvního maxima byly hmotnostně nejvýznamnější částice o průměru okolo 400 nm, větší již byly méně hmotné. Není však vyloučeno, že mimo měřenou oblast se vykytuje další vrchol. Také je vidět, že oblast maximální hmotnosti částic nastává 1 – 2 minuty po vrcholu počtu částic.



10.5.4 Spalování pilin při 21 % O₂

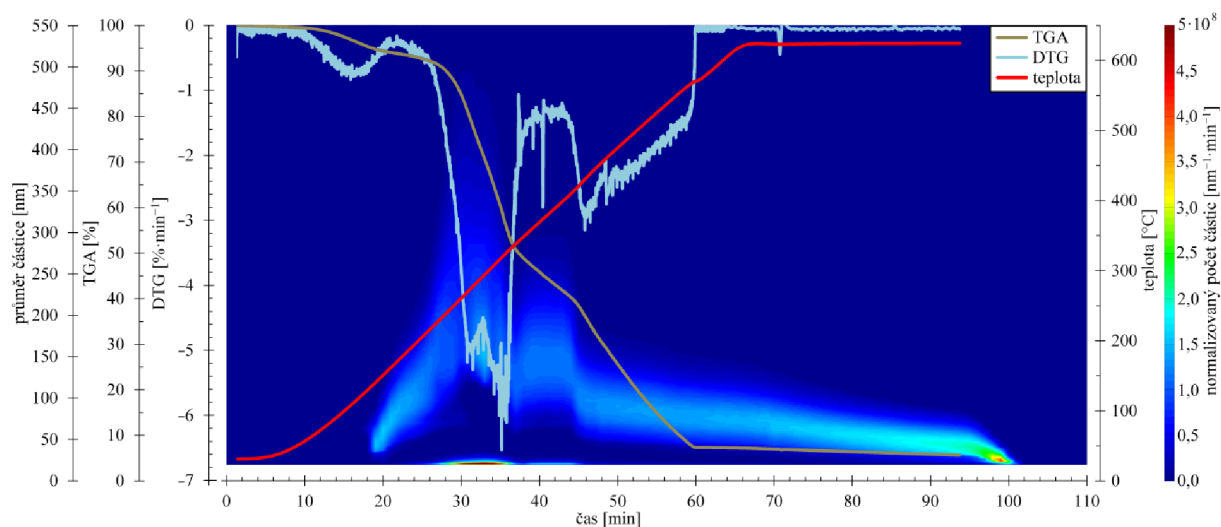
Velice nevýrazné vrcholy počtu částic naopak vykazují piliny při atmosférickém obsahu kyslíku (obrázek 65). Zde obě hlavní rozkladné reakce probíhají v krátkém časovém intervalu a přísluší jim oblast úbytku částic. Při vzniku prvního vrcholu počtu částic (29. minuta) se teprve pomalu začíná rozkládat hemicelulóza. V okamžiku dohoření vzorku je na teplotní křivce patrný „schod“, který je způsoben teplem ze spalování samotného vzorku. Jedná se však jen o jednotky stupňů oproti kalibrační křivce (bez vzorku). Je také vidět, že k výraznějšímu úbytku částic dochází až 8 minut po dohoření. Vše od 58 minuty je tak pravděpodobně pouze částicové pozadí.



Obrázek 65. Kompozitní graf průběhu spalování pilin v atmosféře s 21 % O₂

10.5.5 Spalování kůry při 21 % O₂

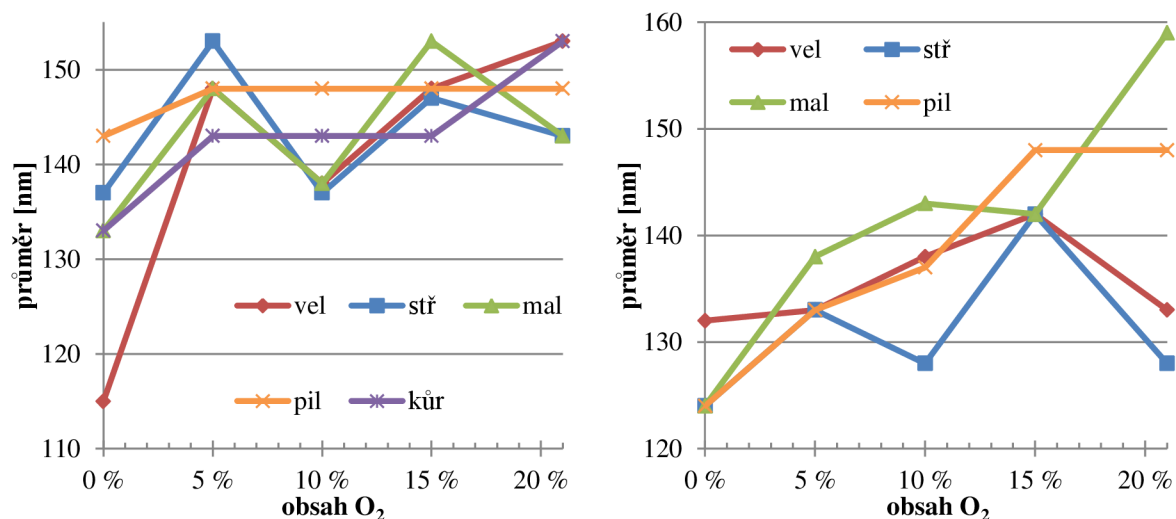
Dostí odlišný průběh byl pozorován u kůry (obrázek 66). Vyskytuje se zde pouze jeden vrchol počtu částic, přesně odpovídající současnému rozkladu celulózy a hemicelulózy. Oblast konstantní koncentrace částic (zde 38. až 44. minuta) je pro kůru specifická, v jiných vzorcích nebyla pozorována. Zahořením vzorku zde okamžitě dochází k úbytku částic.



Obrázek 66. Kompozitní graf průběhu spalování kůry v atmosféře s 21 % O₂

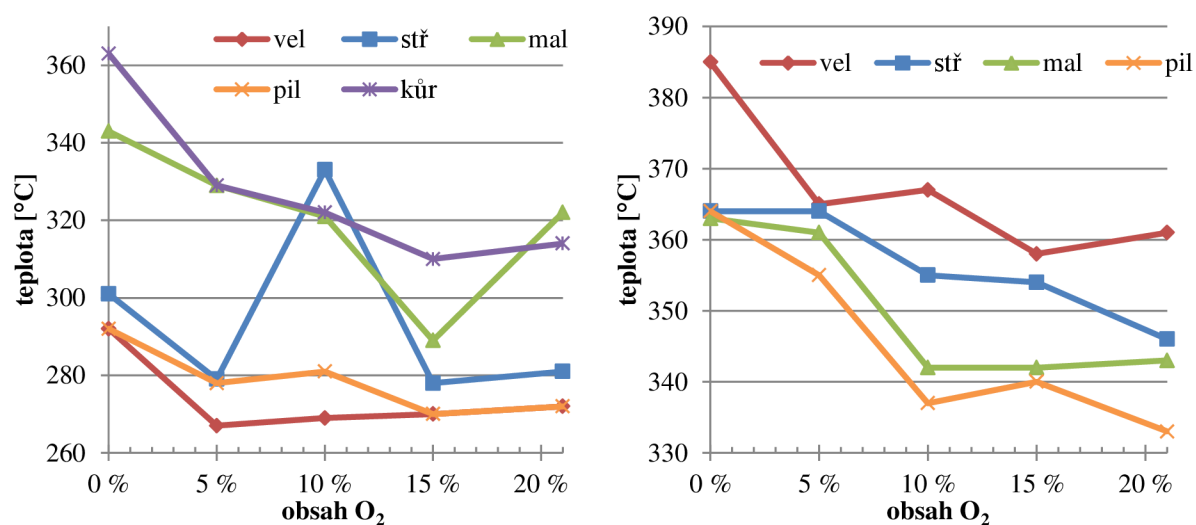
10.5.6 Analýza maximálních koncentrací částic

Všechny vzorky vyjma kůry se vyznačují dvěma výraznými vrcholy počtu částic, přičemž není známo, jaký faktor ovlivňuje, který z nich bude výraznější. Obě maxima jsou charakterizovány průměrem částic, časem (potažmo teplotou) a samotnou koncentrací. Z obrázku 67 se zdá, že na průměr částic prvního maxima (myšleno časově) nemá výrazný vliv ani typ vzorku ani obsah kyslíku v atmosféře. Naproti tomu druhé nastává v oblasti jemnějších částic při snižujícím se obsahu kyslíku, i když tento jev také není nijak markantní.



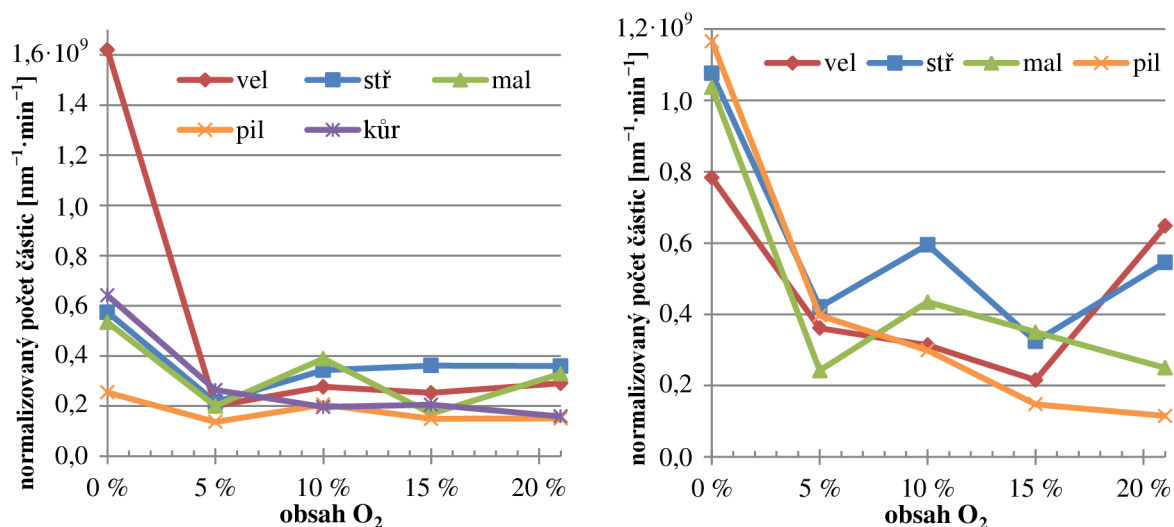
Obrázek 67. Průměr částic maximální koncentrace pro první (vlevo) a druhé (vpravo) maximum

Teplota, při níž nastává první maximum, je ovlivněna především velikostí vzorku, mírně také obsahem kyslíku (viz obrázek 68). Střední vzorek při 10 % kyslíku způsobil dokonce tři maxima, první dvě oddělená jen jediným měřením. Pro porovnání bylo vybráno výraznější z těchto dvou, které se však vyskytuje v neobvyklé oblasti, proto první maximum nastalo až při 333 °C. Jednoznačného vlivu typu vzorku a obsahu kyslíku si lze všimnout u druhého maxima (u kůry nebylo pozorováno). Každé měření, během něhož bylo maximum naměřeno, trvá jednu minutu. Za tuto dobu se teplota změní o 10 °C, proto jsou v grafu hodnoty vyneseny s přesností $\pm 5^\circ\text{C}$.



Obrázek 68. Teplota maximální koncentrace pro první (vlevo) a druhé (vpravo) maximum

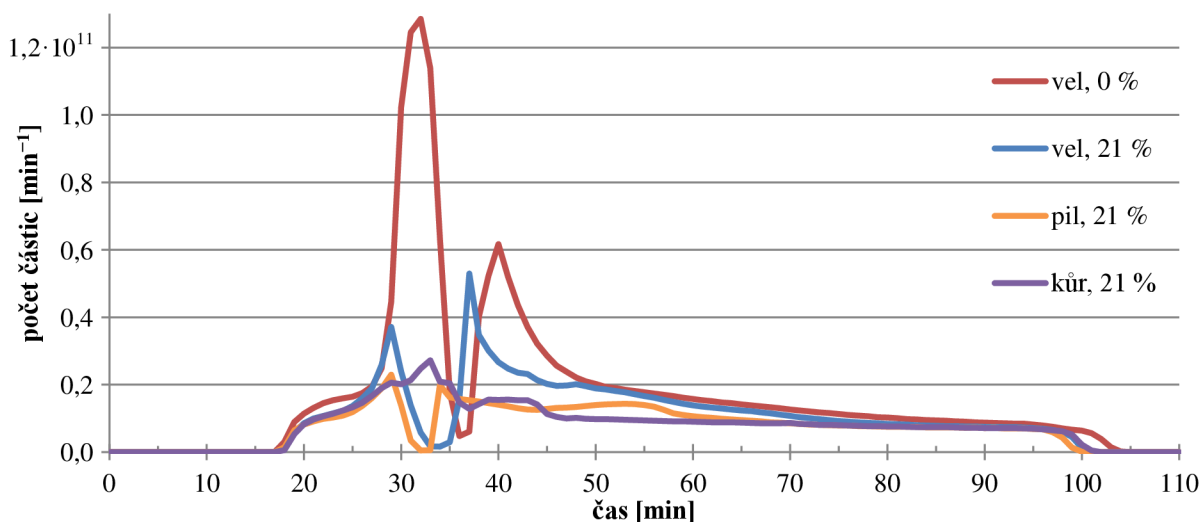
Koncentrace prvního maxima je opět poměrně nezávislá na obsahu kyslíku, s výjimkou pyrolýzy, kdy všechny vzorky produkují nejvíce částic. Za povšimnutí stojí zejména pyrolýza velkého vzorku, kdy vznikalo 1 620 000 000 částic průměru 114 – 115 nm za minutu (obrázek 69). Koncentrace druhého maxima je lehce ovlivněna obsahem kyslíku.



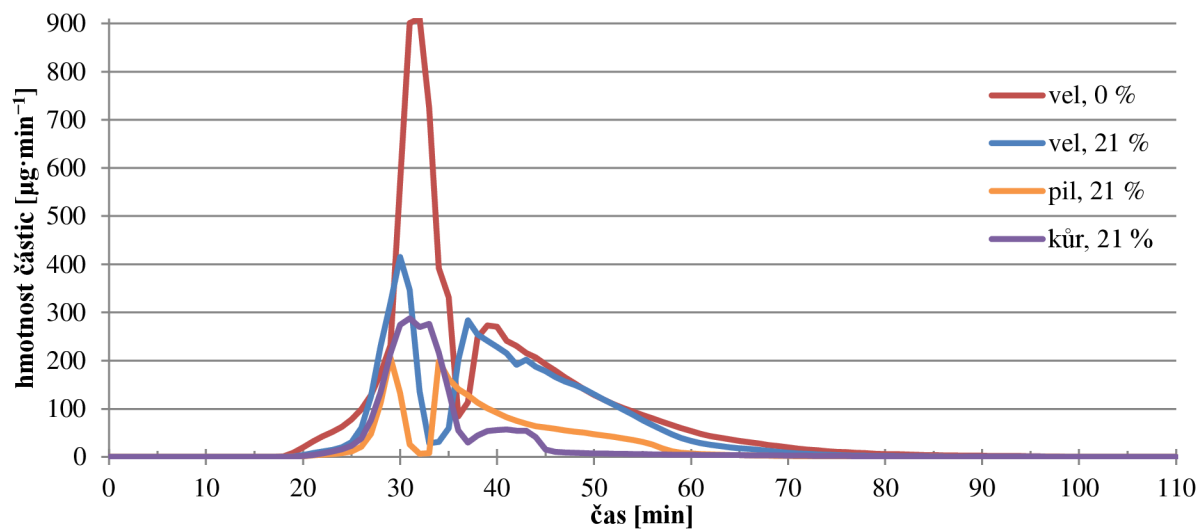
Obrázek 69. Počet částic pro první (vlevo) a druhé (vpravo) maximum

10.5.7 Počet a hmotnost částic v průběhu měření

Celkový počet (respektive hmotnost) částic průměru 19 – 550 nm v průběhu měření pro vybrané vzorky zobrazuje obrázek 70 (respektive obrázek 71). Kůra má skutečně pouze jedno maximum. Sedlo mezi maximy lze u ostatních zobrazených vzorků pozorovat i v hmotnostním grafu, u pilin se mnohem více blíží nule než u velkého vzorku. U velkého vzorku při 21 % kyslíku je pozoruhodné, že ačkoli nejvíce částic vzniká při druhém maximu, nejvíce hmoty se uvolňuje při maximu prvním.



Obrázek 70. Celkový počet částic v průběhu měření v jednodominutových intervalech



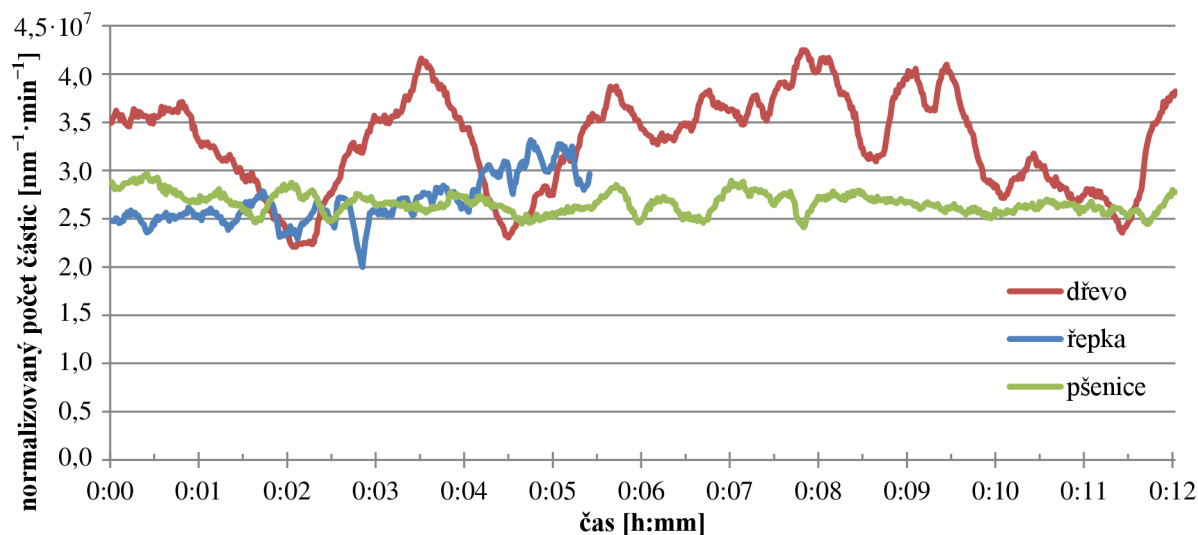
Obrázek 71. Celková hmotnost částic v průběhu měření v jednodominutových intervalech

10.6 Kotel VERNER A251

Před samotným měřením byla opět stanovena hodnota dopravního zpoždění obdobným způsobem, jako na přístroji TGA (kapitola 10.1). Jelikož bylo nutno použít delší hadici, prodloužil se i čas potřebný k nasátí částic. První reakce byla zaznamenána až po 60 sekundách, 90% koncentrace bylo dosaženo v průměru po 120 sekundách.

10.6.1 Kontinuální měření

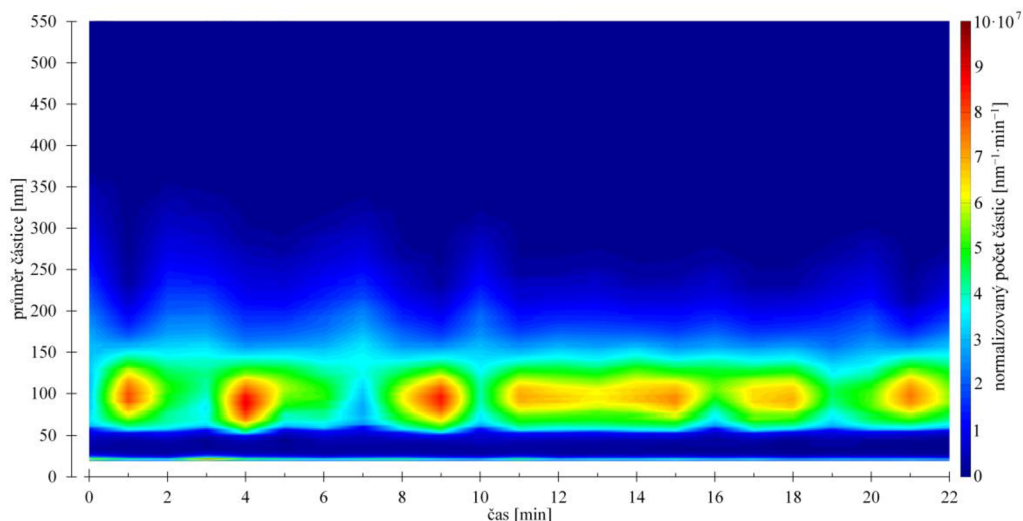
Pro tři různé typy pelet bylo provedeno kontinuální měření pro velikost částice 90 nm (viz obrázek 72). Je patrné, že koncentrace částic z dřevěných pelet je nejvíce proměnlivá, naproti tomu pšenice vykazuje velice konstantní průběh. Kolísání koncentrace velice pravděpodobně není způsobena dávkováním paliva, neboť interval plnění se vždy pohyboval v rozmezí 16 – 19 sekund, což je značně méně než perioda výraznějších změn. Měření řepných pelet bylo prováděno pouze 5 a půl minuty, neboť toto palivo velice rychle ucpávalo trysku před impaktorem. Lepivý tuhý úlet z těchto pelet tvořil v zákrutu impaktoru velice tenkou věžovitou strukturu, která po kontaktu s otvorem trysky způsobila její ucpání. V případě obrázku 72 není podstatné, které palivo vykazuje nejvyšší koncentraci, neboť, jak bude popsáno v další kapitole, každé palivo má vrchol maximální koncentrace při jiném průměru částic.



Obrázek 72. Koncentrace částic velikosti 90 nm pro různé typy pelet

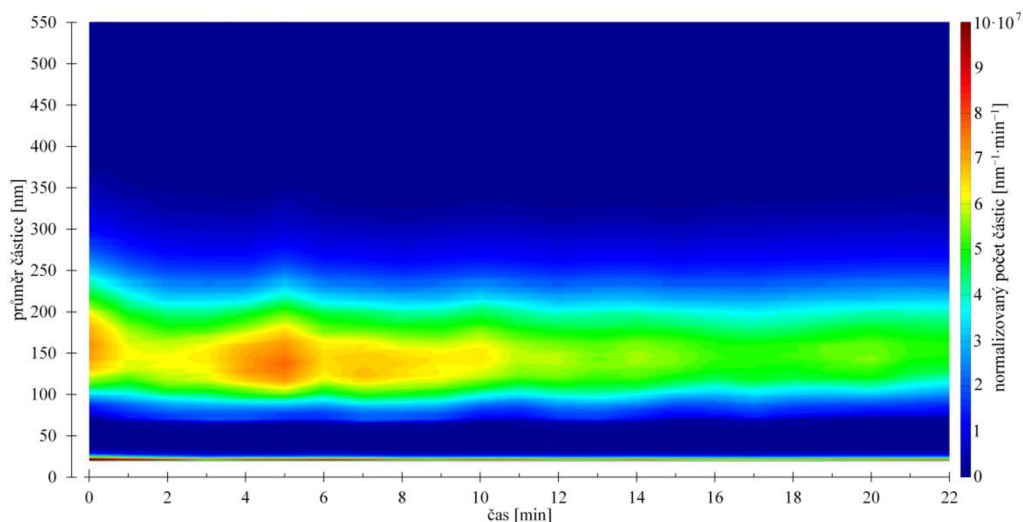
10.6.2 Dřevěné a agropelety

Rozkolísanost počtu částic při spalování dřevěných pelet potvrzuje obrázek 73. Maximum každého měření se však pohybuje v úzkém a relativně stálém rozmezí 90 – 100 nm. Hodnoty počtu částic jsou nižší než v případě testů na přístroji TGA, neboť nyní jsou nasávané spaliny více zředěny. Při těchto testech je také nasávána jen malá část vzniklých spalin, hodnoty na ose z tedy udávají jen částice zaznamenané přístrojem.



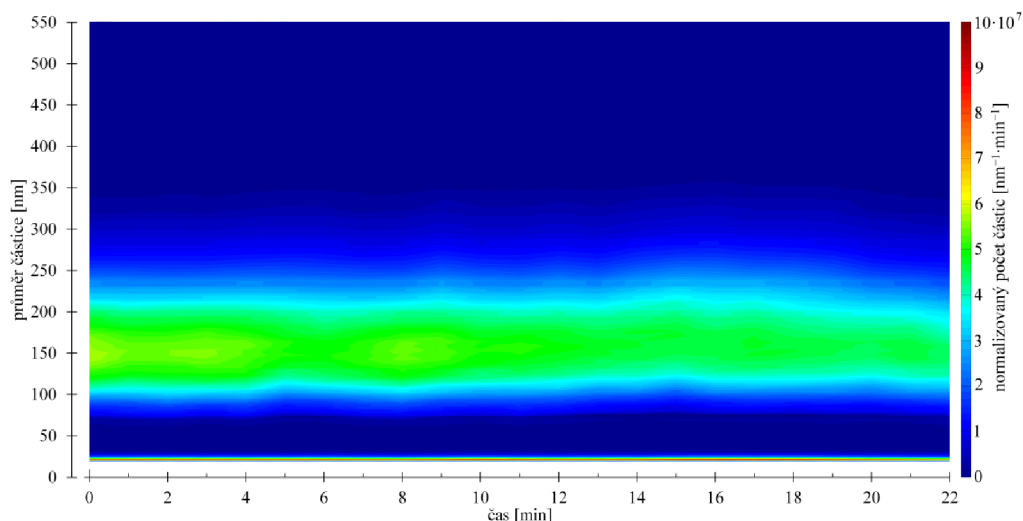
Obrázek 73. Průběh počtu částic při spalování dřevěných pelet

Pšeničné pelety (obrázek 74) vykazují mnohem stabilnější průběh, po deseti minutách se počet částic mírně snížil. Nejčastěji vznikaly částice větších průměrů než u dřeva, a to 123 – 161 nm.



Obrázek 74. Průběh počtu částic při spalování pelet z pšeničné slámy

Nejméně proměnlivé z hlediska produkce částic jsou pelety z plev a slámy různých polních plodin (obrázek 75). Maximální produkce částic odpovídá průměru 147 – 167 nm.

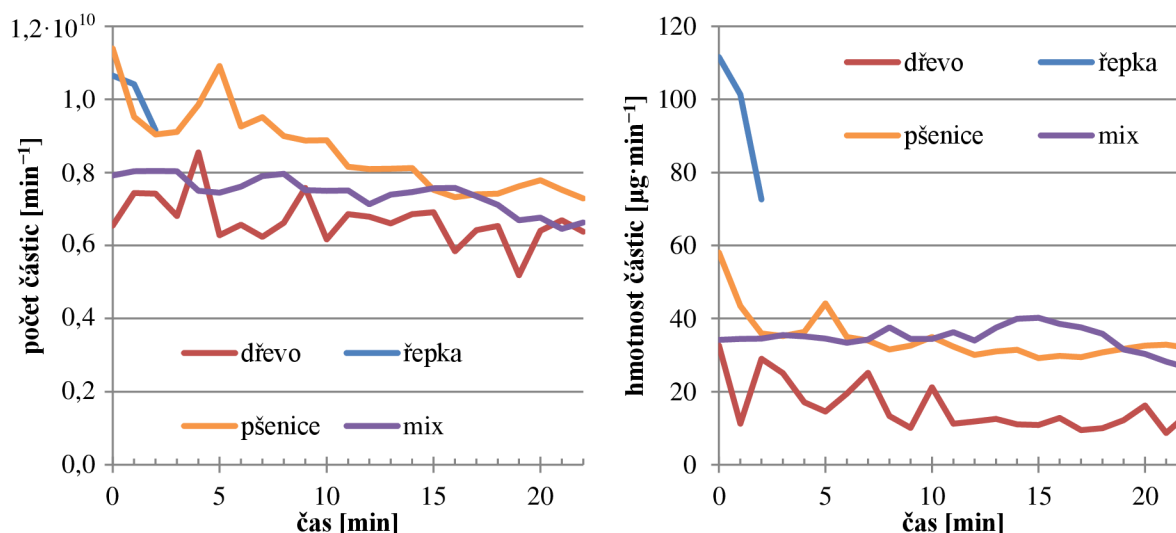


Obrázek 75. Průběh počtu částic při spalování pelet z plev a slámy různých polních plodin

Pro řepné pelety se nepodařilo provést celé 22 minutové měření, neboť po zhruba pěti minutách docházelo k ucpání trysky, přičemž minimálně dvě minuty trvalo ustálení koncentrace. I tak lze z naměřených tří minut vysledovat, že řepka produkuje ze všech pelet největší částice s maximem v rozmezí 188 – 214 nm.

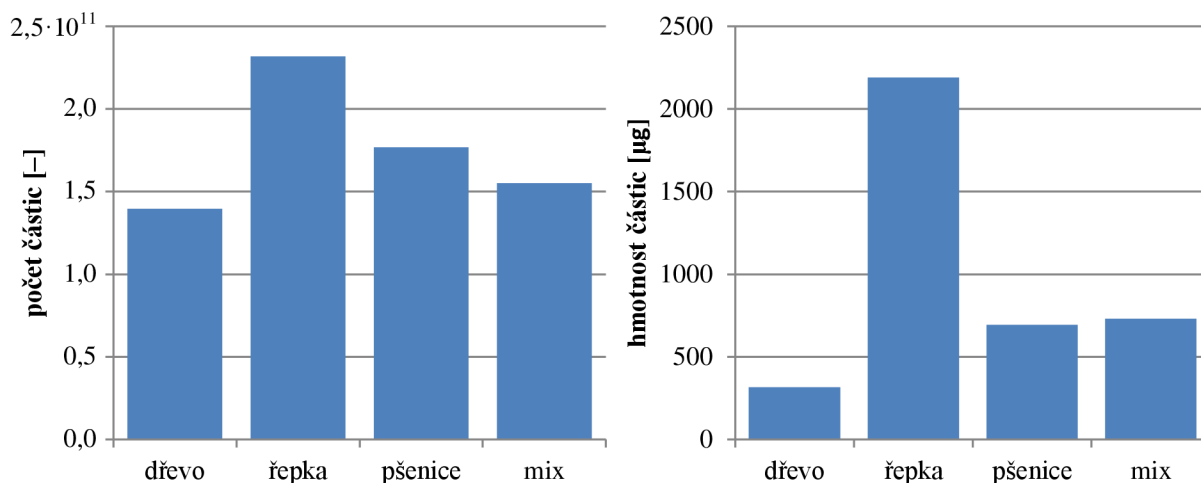
10.6.3 Srovnání dřevěných a agropelet

Na obrázku 76 je celkový počet částic a jejich hmotnost v měřeném rozsahu průměrů, které prošly měřicím přístrojem. Pelety z řepky produkují přibližně stejný počet částic jako pelety pšeničné, jejich hmotnost je však téměř třikrát vyšší. Dřevo tvoří polovinu hmotnosti částic oproti ostatním agropeletám.



Obrázek 76. Počet (vlevo) a hmotnost částic (vpravo) ve spalínách kotle VERNER A251

Výše zmíněné skutečnosti potvrzuje i obrázek 77, zobrazující celkový počet a hmotnost částic za 22 minut. Dřevo tvoří nejnižší počet i hmotnost částic. Hodnoty pro řepkové pelety byly dopočteny na základě tříminutového měření.



Obrázek 77. Celkový počet (vlevo) a celková hmotnost částic (vpravo) ve spalínách kotle VERNER A251 naměřená během 22 minut

Protože produkci částic na kotli lze považovat za poměrně konstantní, bylo navíc provedeno několik měření zvětšeného rozsahu velikosti částic, tj. až do 1000 nm. Žádný nový vrchol počtu ani hmotnosti částic nebyl pozorován, ačkoli od 900 nm začíná hmotnost těchto částic nepatrně vzrůstat a je tedy možné, že další vrchol hmotnosti částic je v oblasti nad 1 µm. Částice 550 – 1000 nm tvořily 0,03 – 0,06 % celkového počtu částic a 3,39 – 4,27 % hmotnosti. Z hlediska průběhu spalování nejsou tedy tyto částice příliš podstatné.

10.6.4 Výpočet objemového průtoku spalín

Aby bylo možné stanovit celkové emise prachových částic (průměrů 19 – 550 nm) použitého kotle, je třeba určit celkový objemový průtok spalín proudící komínem do ovzduší. Byla zvolena výpočtová metoda, v níž je však potřeba znát elementární složení použitého paliva. Proto bude výpočet proveden jen pro dřevěné pelety, u kterých lze složení odhadnout s dostatečnou přesností.

Ačkoli není přesně známo, ze které dřeviny byly použité pelety vyrobeny, lze předpokládat, že se jedná o pelety smrkové. Smrk je k výrobě pelet používán velmi často. Pelety z jiných dřevin se však svým elementárním složením od smrkových příliš neliší.

Tabulka 9 uvádí elementární složení smrkového dřeva. Složení paliva v sušině je převzato z databáze Phyllis 2, hodnoty v původním stavu jsou dopočteny na základě změřené vlhkosti paliva (7,5 %) dle rovnice (23):

$$X^r = X^d - (X^d \cdot W^r) \quad (23)$$

X^r [-] je obsah daného prvku v původním stavu,

X^d [-] je obsah daného prvku v sušině,

W^r [-] je vlhkost paliva [2].

Tabulka 9. Elementární složení smrkového dřeva včetně molárních hmotností [2, 41].

	X ^d [%]	X ^r [%]	M _m [g·mol ⁻¹]
uhlík C	49,23	45,538	12,01
kyslík O	44,28	40,959	16,00
vodík H	5,82	5,384	1,01
dusík N	0,08	0,074	14,01
síra S	0,05	0,046	32,07
voda H ₂ O	–	7,500	18,02

^d v sušině, ^r v původním stavu

Nejprve je nutno vypočítat, kolik kyslíku je potřeba pro stechiometrické spálení jednoho kilogramu paliva. Kyslík je přiváděn z okolní atmosféry, část je však obsažena i v palivu. Protože rovnice (24) je vztažena na 1 mol kyslíku a ke spálení 2 molů vodíku je potřeba 1 mol kyslíku, je nutno jmenovatel vynásobit dvěma. Vodík a kyslík navíc tvoří dvouatomové molekuly, což se také projeví dvojkou ve jmenovateli:

$$\begin{aligned}
 V_{O_2 \min} &= \frac{V_m}{M_{mC}} \cdot C^r + \frac{V_m}{2 \cdot M_{mH_2}} \cdot H_2^r + \frac{V_m}{M_{mS}} \cdot S^r - \frac{V_m}{M_{mO_2}} \cdot O_2^r = \\
 &= \frac{22,4}{12,01} \cdot 0,45538 + \frac{22,4}{2 \cdot 2 \cdot 1,01} \cdot 0,05384 + \frac{22,4}{32,07} \cdot 0,00046 - \frac{22,4}{2 \cdot 16} \cdot 0,40959 = \\
 &= 0,8615 \text{ [m}_{O_2}^3 \cdot \text{kg}_{\text{pal}}^{-1}] \quad (24)
 \end{aligned}$$

$V_{O_2 \min}$ [m_{O₂}³ · kg_{pal}⁻¹] je minimální objem kyslíku pro spálení 1 kg paliva,

V_m [dm³·mol⁻¹] je molární objem ideálního plynu, při 0 °C a atmosférickém tlaku 22,4 dm³·mol⁻¹,

M_m [g·mol⁻¹] je molární hmotnost dané látky,

X^r [-] je obsah dané látky v původním stavu paliva.

Jak již bylo zmíněno, kyslík je přiváděn společně s okolním vzduchem, kde ho však je pouze 21 %. Proto je třeba přivádět vzduchu více:

$$V_{VZ \min} = \frac{100}{21} \cdot V_{O_2 \min} = \frac{100}{21} \cdot 0,8615 = 4,1024 \text{ [m}_{VZ}^3 \cdot \text{kg}_{\text{pal}}^{-1}] \quad (25)$$

$V_{VZ \min}$ [m_{VZ}³ · kg_{pal}⁻¹] je minimální objem vzduchu pro spálení 1 kg paliva.

Jelikož docílit stechiometrického spalování je prakticky nemožné, navyšuje se objem vzduchu ještě o jistý přebytek vzduchu. Součinitel přebytku vzduchu je definován dle rovnice:

$$\alpha = \frac{V_{VZskut}}{V_{VZmin}} = \frac{21}{21 - V_{O_2sp}} [-] \quad (26)$$

$V_{VZskut} [m_{VZ}^3 \cdot kg_{pal}^{-1}]$ je skutečný objem přiváděného vzduchu na 1 kg paliva,

$V_{O_2sp} [\%]$ je procentuální podíl kyslíku ve spalinách.

Obsah kyslíku ve spalinách byl měřen přístrojem Siemens Ultramat 21 a jeho hodnota se během celého měření pohybovala od 6,5 do 8,5 %. Byla zvolena střední hodnota 7,5 %. Úpravou rovnice (26) lze ze součinitele přebytku vzduchu vypočítat skutečný objem přiváděného vzduchu:

$$\alpha = \frac{21}{21 - 7,5} = 1,56 = \frac{V_{VZskut}}{4,1024} \rightarrow V_{VZskut} = 1,56 \cdot 4,1024 = 6,3997 [m_{VZ}^3 \cdot kg_{pal}^{-1}] \quad (27)$$

Nyní již lze počítat objem jednotlivých složek spalin. Objem CO_2 ve spalinách je navýšen o jeho obsah v atmosféře (0,04 %), totéž platí také pro dusík (78,05 %) a argon (0,92 %). Argon se v palivu nevyskytuje ani se neúčastní žádných reakcí. Jeho množství ve spalinách je tedy rovno obsahu v přiváděném vzduchu. Oxid uhličitý a siřičitý již nelze považovat za ideální plyn, proto byla použita hodnota molárního objemu odpovídající skutečnosti. V tomto výpočtu byly zanedbány ostatní plynné produkty (CO , NO , N_2O), jejichž objem je pravděpodobně srovnatelný s objemem oxidu siřičitého a tudíž nepodstatný.

$$\begin{aligned} V_{CO_2} &= \frac{V_m}{M_{mC}} \cdot C^r + \frac{1}{100} \cdot 0,04 \cdot V_{VZskut} = \\ &= \frac{22,26}{12,01} \cdot 0,45538 + \frac{1}{100} \cdot 0,04 \cdot 6,3997 = 0,8466 [m_{CO_2}^3 \cdot kg_{pal}^{-1}] \end{aligned} \quad (28)$$

$$V_{SO_2} = \frac{V_m}{M_{mS}} \cdot S^r = \frac{21,89}{32,06} \cdot 0,00046 = 0,0003 [m_{SO_2}^3 \cdot kg_{pal}^{-1}] \quad (29)$$

$$\begin{aligned} V_{N_2} &= \frac{V_m}{M_{mN}} \cdot N^r + \frac{1}{100} \cdot 78,05 \cdot V_{VZskut} = \\ &= \frac{22,4}{2 \cdot 14,01} \cdot 0,00074 + \frac{1}{100} \cdot 78,05 \cdot 6,3997 = 4,9956 [m_{N_2}^3 \cdot kg_{pal}^{-1}] \end{aligned} \quad (30)$$

$$V_{Ar} = \frac{1}{100} \cdot 0,92 \cdot V_{VZskut} = \frac{1}{100} \cdot 0,92 \cdot 6,3997 = 0,0589 [m_{Ar}^3 \cdot kg_{pal}^{-1}] \quad (31)$$

Objem vodní páry ve spalinách se skládá z vody vzniklé oxidací vodíku z paliva, odpařenou vlhkostí z paliva a vlhkostí z přiváděného vzduchu. První zlomek je nutno vynásobit dvěma, neboť hodnoty se stále vztahují na 1 mol kyslíku a spálením 2 molů vodíku vzniknou 2 moly vody:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot V_{\text{mH}_2}}{2 \cdot M_{\text{mH}_2}} \cdot H^r + \frac{V_{\text{mH}_2\text{O}}}{M_{\text{mH}_2\text{O}}} \cdot W^r + (f - 1) \cdot V_{\text{VZskut}} =$$

$$= \frac{2 \cdot 22,4}{2 \cdot 2 \cdot 1,01} \cdot 0,05384 + \frac{22,4}{18,02} \cdot 0,075 + (1,01 - 1) \cdot 6,3997 = 0,7543 \left[\text{m}^3_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{pal}}^{-1} \right] \quad (32)$$

$f [-]$ je faktor poměrného zvětšení vlhkého vzduchu, obvykle 1,005 – 1,02.

Nyní již stačí dílčí objemy sečíst:

$$V_{\text{Nspalin}} = (V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{Ar}} + V_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + V_{\text{O}_2\text{sp}}) =$$

$$= (0,8466 + 0,0003 + 4,9956 + 0,0589 + 0,7543) \cdot (1 + 0,075) = 7,1549 \left[\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{kg}_{\text{pal}}^{-1} \right] \quad (33)$$

Výsledek rovnice (33) je vztažen na tzv. standardní podmínky, tj. 0 °C a tlak 101 325 Pa. I když je teplota spalin při odběru mnohem vyšší, při cestě dlouhou odběrnou hadicí k přístroji TSI jsou spaliny ochlazeny na teplotu okolí a tudíž lze počítat s teplotou spalin 20 °C:

$$V_{\text{spalin}} = V_{\text{Nspalin}} \cdot \frac{T_{\text{ok}}}{T_{\text{N}}} = 7,1549 \cdot \frac{293,15}{273,15} = 7,6788 \left[\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{pal}}^{-1} \right] \quad (34)$$

$T_{\text{ok}} [\text{K}]$ je teplota okolí,

$T_{\text{N}} [\text{K}]$ je teplota při standardních podmínkách [2].

Dalším krokem je zjištění hmotnostního toku paliva. K tomu byla využita podlahová váha firmy Mettler Toledo, zaznamenávající hmotnost celého kotle v pravidelných intervalech s přesností na 0,02 kg. Bylo zjištěno, že spotřeba kotle při výkonu 26 kW je asi $7,5 \text{ kg}_{\text{pal}} \cdot \text{h}^{-1}$. Celkový objemový průtok spalin kotle je tedy:

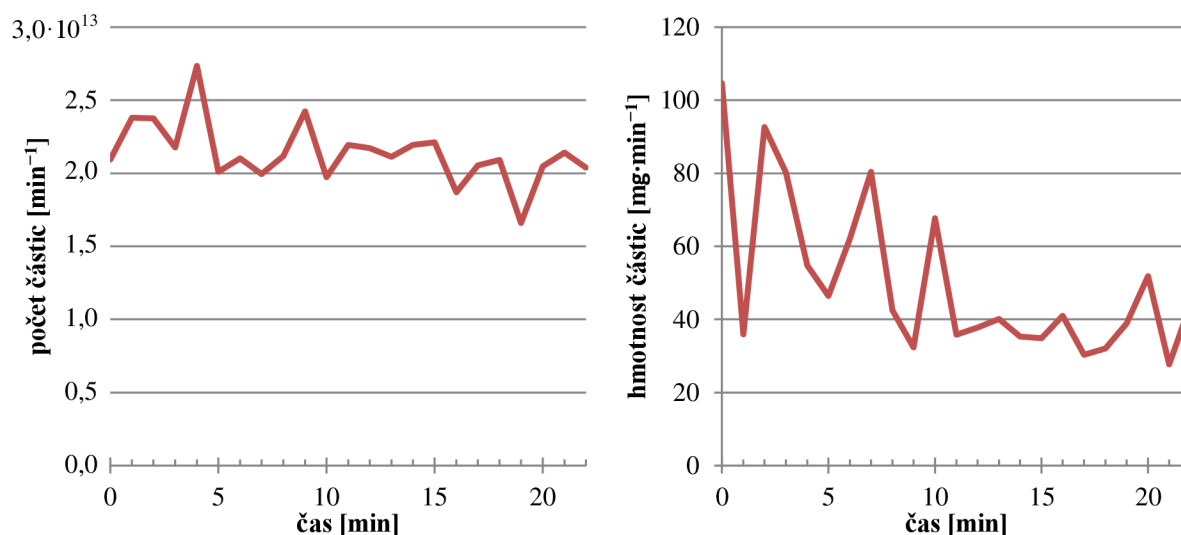
$$V_{\text{cel,sp}} = V_{\text{spalin}} \cdot \dot{m}_{\text{pal}} = 7,6788 \cdot 7,5 = 57,591 \left[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \right] \quad (35)$$

$\dot{m}_{\text{pal}} [\text{kg}_{\text{pal}} \cdot \text{h}^{-1}]$ je hmotnostní tok paliva.

Přístroj TSI nasává $0,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, neboli $0,018 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Kotel tedy produkuje $3200 \times$ větší objem spalin, než projde měřicím přístrojem.

10.6.5 Celkové množství a hmotnost částic na výstupu z kotle při spalování dřevěných pelet

Nyní, když víme, jaká část z celkového objemu spalin prochází měřicím přístrojem TSI, lze hodnoty z obrázku 76 vynásobit zjištěným poměrem. Obrázek 78 tedy zobrazuje celkový počet a hmotnost částic na výstupu do atmosféry v měřeném rozmezí průměrů částic 19 – 550 nm.



Obrázek 78. Celkový počet (vlevo) a hmotnost částic (vpravo) ve spalinách kotle VERNER A251 při spalování dřevěných pelet

Díky výpočtům z předchozí kapitoly je také možné zjistit měrný počet a hmotnost částic vztažené na 1 kilogram paliva. Údaje z tabulky 10 lze opatrně srovnat s obrázkem 58 (pravděpodobně se jedná o různé dřeviny). Spalování v kotli produkuje až 100× nižší počet i hmotnost částic na 1 kilogram paliva. To je zřejmě způsobeno naprosto odlišnými podmínkami spalování v kotli oproti přístroji TGA. Vyloučit nelze ani vliv dlouhé přívodní hadice, v níž se částice mohou více usazovat či koagulovat. Také se ve spalinách mohly tvořit částice větších průměrů. Při spalování na kotli se jen 0,04 % hmotnosti paliva přemění na částice průměrů 19 – 550 nm.

Tabulka 10. Měrný počet a hmotnost částic vztažený na 1 kg paliva.

měrný počet částic [kg ⁻¹]	1,711 · 10 ¹⁴
měrná hmotnost částic [mg·kg ⁻¹]	399,93
hmotnostní podíl [%]	0,04

Závěr

Se stále se zpřísňujícími emisními limity stoupají i nároky na výrobce všech emisních zařízení. V současné době jsou v České republice zákonem regulovány pouze emise částic větších průměrů. Objevuje se však názor, že jsou to právě nejjemnější částice, které kvůli svému obrovskému počtu a vysokému měrnému povrchu mají největší vliv na lidský organismus. Díky svým rozměrům je však mnohem náročnější takové částice zachytávat a odlučovat. Logickým řešením je tedy optimalizovat spalovací proces tak, aby nejmenší částice vznikaly v co nejmenším možném počtu, popřípadě se alespoň shlukovaly do větších celků, které budou následně snáze odlučitelné. Faktorů, jež mohou ovlivňovat počet a velikost vznikajících částic, existuje celá řada. V této práci byly podrobnějšímu výzkumu podrobeny tři z nich, a to obsah kyslíku ve spalovací atmosféře a typ a velikost vzorku. Zkoumanou dřevinou při laboratorních experimentech byl buk lesní (*Fagus sylvatica*). Poté následovalo měření na reálném automatickém kotli, kdy byly palivem dřevní a agropelety.

V rámci laboratorního měření koncentrací částic byla pro přesné řízení teploty použita termogravimetrická pec. Z průběhů úbytku hmotnosti jednotlivých vzorků lze vysledovat, že zvyšující se obsah kyslíku posouvá rozkladné reakce biomasy k nižším teplotám a zároveň snižuje jejich intenzitu. To však neplatí pro piliny, kdy jsou reakce naopak prudší. Co se velikosti vzorku týče, nemá na průběhy rozkladných reakcí téměř žádný vliv. Záměně byly totiž zvoleny vzorky stejné tloušťky a tak lze prostup tepla zanedbat. Velký rozdíl je však při následném hoření vzorku, kdy většímu kusu dřeva trvá dohoření jednoznačně déle. Nejsnadněji se rozkládají piliny, kůra vykazuje podobný průběh jako dřevo, jen jsou reakce méně intenzivní.

Ukázalo se, že zvyšující se obsah kyslíku má jednoznačně příznivý dopad na počet i hmotnost vznikajících jemných částic. Zvýšením obsahu z 0 na 21 % lze omezit hmotnost i počet částic až o třetinu. Nejvíce částic produkoval dle předpokladu větší vzorek, po vydělení jeho hmotností jich však tvořil nejméně. Z tohoto hlediska lze ke spalování doporučit spíše větší kusy dřeva a to při atmosférickém obsahu kyslíku. Tři stejně hmotné vzorky (kus dřeva, piliny, kůra) vykazují přibližně stejnou hmotnost vzniklých částic, nejméně jich však produkují piliny, následované kůrou. Té je však díky její nižší výhřevnosti dané vyšší popelnatostí potřeba spalovat více než kusového dřeva.

Studované faktory měly také vliv na průměr nejčastěji vznikajících částic. Zatímco při pyrolýze vznikaly nejčastěji částice velikosti okolo 128 nm nehledě na typ vzorku, při 21 % kyslíku jich bylo v této oblasti výrazně méně a začaly se projevovat částice velikosti okolo 50 nm. Největší částice obecně produkuje velký vzorek, jehož medián je oproti ostatním vyšší v řádu jednotek až desítek nm. Nejmenší částice většinou tvoří kůra.

Průběh termického rozkladu vzorků z hlediska produkce částic lze charakterizovat dvěma vrcholy počtu vznikajících částic, z nichž však pouze první se překrývá s jednou z hlavních rozkladných reakcí. Mezi zmíněnými dvěma vrcholy dochází k úbytku částic až o tři řády. Mechanismus tohoto děje není doposud znám. Výjimkou jsou vzorky kůry, které vždy vykazují jediný vrchol počtu částic. Bylo zjištěno, že spalování tuhého podílu žádné částice neprodukuje, ty vznikají pouze při termickém rozkladu složek dřeva.

Při testech na reálném kotli byly sledovány pouze rozdíly mezi různými typy pelet. Dřevěné pelety produkovaly nejvíce částic o průměrech okolo 95 nm, jejich počet však značně kolísal. Oproti tomu pelety z pšeničné slámy vykazovaly stabilnější průběh, částice však byly o polovinu větší. Řepkové pelety tvořily největší částice (vrchol okolo 200 nm), docházelo však ke značnému zalepování trysky impaktoru přístroje TSI a proto bylo měření výrazně kratší než ostatní. Co se hmotnosti částic týče, produkovaly dřevěné pelety jen asi polovinu hmotnosti oproti pšeničným a pětinu oproti řepným peletám.

Faktorů, které mohou mít na produkci jemných částic vliv je mnoho. Při laboratorním měření by jistě bylo zajímavé posoudit vliv rychlosti ohřevu. Vyšší rychlosti by více

odpovídaly reálnému spalování v kotli, nižší by zase mohly vést k ještě lepšímu pochopení rozkladných reakcí s ohledem na produkci částic. Spalovaná biomasa se také vyznačuje velkou proměnlivostí vlhkosti a zejména v malých kotlích je často spalováno dosud nevyschlé dřevo. Vlhkost by na produkci částic mohla mít zásadní vliv.

Co se vzorků týče, bylo by potřeba porovnat různé části dřeviny (kořeny, větve, listí či jehličí), jež jsou mnohdy spalovány spolu s čistým dřevem. Lišit se zřejmě budou i jednotlivé druhy dřevin. U ostatních typů biomasy (sláma, plevy, semena) lze předpokládat velmi odlišné výsledky. V neposlední řadě by bylo vhodné posoudit vliv nosiče vzorku a také zvětšit měřený rozsah i na částice větších průměrů.

Na reálném kotli by bylo potřeba provést více měření s různými provozními parametry a ověřit tak aplikovatelnost laboratorních výsledků v praxi. Zajímavé by bylo například měření roztápění a dohořívání kotle, ale vyšetřit je nutno také vliv obsahu kyslíku ve spalinách a výkon kotle na produkci částic. Teprve poté bude možné posuzovat, které palivo je z hlediska produkce částic nejvýhodnější a které konstrukční a provozní parametry je třeba upravit, aby bylo dosaženo minimální emise ultrajemných částic.

Seznam použitých zdrojů

- [1] *Spotřeba paliv a energií v domácnostech*. Praha: Český statistický úřad, 2017. 121 s. ISBN 978-80-250-2751-6.
- [2] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2013. 119 s. ISBN 978-80-214-4770-7.
- [3] TRÁVNÍČEK, Petr. *Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití*. 1. vyd. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. 209 s. ISBN 978-80-7509-206-9.
- [4] NOSKIEVIČ, Pavel. *Biomasa a její energetické využití*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1996. 68 s. ISBN 80-7078-367-2.
- [5] HORÁK, Jiří. *Vytápění tuhými palivy v praxi: výběr z článků, které publikovali pracovníci zkušebny Výzkumného energetického centra VŠB-TU Ostrava na portálu www.tzb-info.cz*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, dotisk 2014. 57 s. ISBN 978-80-248-3303-3.
- [6] STRAKA, Pavel a Jana NÁHUNKOVÁ. Termogravimetrická analýza popelů ze spalování biomasy. *Paliva* [online]. 2013, roč. 5, č. 1 [cit. 2018-05-20]. ISSN 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=88>
- [7] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. 286 s. ISBN 80-86534-06-5.
- [8] JANKOVSKÝ, Miroslav, Ludmila STASZKOVÁ a Jaromír LACHMAN. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita, 1999. 211 s. ISBN 80-213-0559-2.
- [9] POLETTO, Matheus, Vincios PISTOR a Ademir J. ZATTERA. Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. VAN DE VEN, Theo G.M., ed. *Cellulose - Fundamental Aspects* [online]. InTech, 2013, 2013-08-28 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.5772/50452. ISBN 978-953-51-1183-2. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/270646609_Structural_Characteristics_and_Thermal_Properties_of_Native_Cellulose
- [10] STEFANIDIS, Stylianos D., Konstantinos G. KALOGIANNIS, Eleni F. ILIOPOULOU, Chrysoula M. MICHAILOF, Petros A. PILAVACHI a Angelos A. LAPPAS. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2014, 105, 143-150 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.10.013. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237013002374>
- [11] CHEN, Hongzhang. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. New York: Chemical Industry Press, 2014. ISBN 978-94-007-6897-0.
- [12] SHARMA, Abhishek, Vishnu PAREEK a Dongke ZHANG. Biomass Pyrolysis – A Review of Modelling, Process Parameters and Catalytic Studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, 50, 1081-1096 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.193. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115005316>
- [13] JIROUŠ, František. *Efektivní spalování paliv*. Praha: Český svaz zaměstnavatelů v energetice, ©2013. 113 s. ISBN 978-80-260-5393-4.
- [14] OBROUČKA, Karel. *Látky znečišťující ovzduší*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2001. 73 s. ISBN 80-248-0011-X.
- [15] SKÁLA, Zdeněk. *Ekologie v energetice*. Brno: PC-DIR, 1994. 141 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0477-9.
- [16] BRANIŠ, Martin a Iva HŮNOVÁ. *Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší*. Praha: Karolinum, 2009. 351 s. ISBN 978-80-246-1598-1.

- [17] HOUSECROFT, Catherine E. a Alan G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. 1119 s. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [18] LALÍK, Vladimír. *Emisie znečisťujúcich látok zo spalovacích procesov pre neenergetické účely*. Poniky: Partner, 2010. 151 s. ISBN 978-80-89183-67-8.
- [19] ZIKÁN, Zdeněk. Oxid uhličitý - utajený nepřítel. *TZB-info*. [online]. ©2001-2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://vetrani.tzb-info.cz/vnitri-prostredi/7132-oxid-uhlicity-utajeny-nepritel>
- [20] MONROE, Rob. The History of the Keeling Curve. *Scripps Institution of Oceanography*. [online]. ©2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2013/04/03/the-history-of-the-keeling-curve/>
- [21] TANS, Pieter a Ralph KEELING. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. *NOAA/ESRL a Scripps Institution of Oceanography*. [online]. ©2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>
- [22] *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2015: grafická ročenka*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2016. Dostupné také z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/IV2_BaP_CZ.html
- [23] HENELOVÁ, Vladimíra a Jan ANDREOVSKÝ. *Příručka ochrany kvality ovzduší*. Praha: Sdružení společností IREAS centrum, 2013. 640 s. ISBN 978-80-86832-77-7.
- [24] LOUČKA, Tomáš. *Chemie životního prostředí*. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. 164 s. ISBN 978-80-7414-751-7.
- [25] ROM, William N. a Steven MARKOWITZ. *Environmental and occupational medicine*. 4. vyd. Philadelphia: Wolters Kluwer/Lippincott Williams & Wilkins, ©2007. ISBN 978-0-7817-6299-1.
- [26] NOGUÉ, Jordi M. Commons.wikimedia.org: File: Respiratory system complete en.svg [online]. 16 Mar 2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupný pod licenci Creative Commons na [www: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Respiratory_system_complete_en.svg?uselang=cs](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Respiratory_system_complete_en.svg?uselang=cs)
- [27] BLAŽEK, Zdeněk. *Znečištění ovzduší suspendovanými částicemi v oblasti Ostravsko-Karvinska*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2008. ISBN 978-80-86690-53-7.
- [28] *Historické údaje o emisích stacionárních zdrojů*, Český hydrometeorologický ústav, Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/embil/metodiky_historie.pdf
- [29] Vyhláška č. 415/2012 Sb. ze dne 21. listopadu 2012 o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2012, částka 151, s. 5226 – 5332. Dostupný také z: <http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=z&id=25268>. ISSN 1211-1244.
- [30] Zákon č. 201/2012 Sb. ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2012, částka 69, s. 2786 – 2841. Dostupný také z: <http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=z&id=24325>. ISSN 1211-1244.
- [31] Imisní monitoring [online]. *Brno-Svatoplukova, PM₁₀*. ©2010. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://ovzdusi.brno.cz/monitor/?datumgrafu=2017%2F07%2F20&interval=1&stanice=2&velicina=40&grafy=1>

- [32] KRPEC, Kamil, Jiří HORÁK a František HOPAN. Měření emisí znečišťujících látek z kotlů malých výkonů. *TZB-info* [online]. ©2001-2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/8200-mereni-emisi-znecistujicich-latek-z-kotlu-malych-vykonu>
- [33] ENVITECH BOHEMIA. *Metody měření – měřicí přístroje* [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.virtualnicentrum.cz/vzdelavaci-moduly/modul-ovzdusi/znecisteni-ovzdusi/prach/metody-mereni/>
- [34] ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV. *Komentář k souhrnnému ročnímu tabelárnímu přehledu* [online]. 2016. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2016_enh/pdf/kom.pdf
- [35] NETZSCH. *STA 449 F3 Jupiter[®]* [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter/#>
- [36] ECN Phyllis2. *wood, beech (#2142)* [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/2142>
- [37] 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* [online]. 2016, 121, 84-92 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237016302054>
- [38] TSI, *Series 3080 Electrostatic Classifiers – Operation and Service Manual*. ©2009.
- [39] TSI, *Model 3775 Condensation Particle Counter – Operation and Service Manual*. ©2007.
- [40] VERNER, *PROJEKČNÍ PODKLADY pro automatické kotle VERNER A251 a A501*. 2010.
- [41] ECN Phyllis2. *wood, spruce (#165)* [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/165>