

**JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH
BUDĚJOVICÍCH**

Zemědělská fakulta
Katedra agroekologie

Studijní program: M4101 Zemědělské inženýrství

Studijní obor: Provozně podnikatelský obor



**Adaptace palivářské analytiky na hodnocení kvality
biomasy určené k energetickým transformacím**

Vedoucí diplomové práce
prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.

Autor
Josef Maroušek

2007

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Adaptace palivářské analytiky na hodnocení kvality biomasy určené k energetickým transformacím vypracoval samostatně na základě vlastních zjištění a materiálů, které uvádím v seznamu použité literatury.

V Táboře 7. 4. 2007

Josef Maroušek

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem pracovníkům katedry agroekologie i jejich kolegům z Akademie věd, kteří mi umožnili dlouhodobě pracovat v laboratořích a poskytli materiální i teoretické zázemí. Zejména prof. Kuželovi, prof. Kolářovi, Doc. Třískovi a Ing. Růžičkové za úzkou spolupráci.

OBSAH

Úvod

Poptávka	6
Spalování biopaliv	6
Ostatní formy energetických přeměn z fytomasy	7
Budoucnost fytoenergetiky	8
Cíl předkládané práce	8

1. Literární rešerše

1.1 Biomasa, fytomasa	9
1.1.1 Terminologie	9
1.1.2 Normy a zkušební postupy	9
1.1.3 Návaznost na směrnice Evropské unie	12
1.1.4 Současná situace v České Republice	12
1.2 Fytopaliva	13
1.2.1 Obnovitelné zdroje energie	13
1.2.2 Polemika globálních souvislostí	14
1.2.3 Princip předběžné opatrnosti	15
1.2.4 Normy jako řešení	15
1.2.5 Právní ukotvení	15
1.2.6 Spalování fytomasy	18
1.2.7 Úprava paliva	19
1.2.8 Aspekty kombinace paliv	20
1.2.9 Varianty použití	22
1.2.10 Energetické rostliny	23

2. Metodika, hypotézy

2.1 Spalné teplo fytomasy	26
2.2 Výhřevnost fytomasy	33
2.3 Spaliny	33
2.3.1 Tuhé znečišťující látky	34
2.3.2 Oxidy síry	35
2.3.3 Oxidy dusíku	36
2.3.4 Oxidy uhlíku	36
2.3.5 Organické polutanty	37
2.3.5.1 PAU	37
2.3.5.2 Ostatní POP	43
2.4 Dehtovitost fytomasy	44
2.5 Prchavá a neprchavá hořlavina paliv	44

3. Vlastní experimentální část

3.1 Popis vzorků	46
3.2 Příprava vzorků	50
3.3 Stanovení obsahu vody v palivu	53
3.3.1 ČSN P CEN/TS 14774-1 (838220) (CEN/TS 14774-1:2004 E)	53

3.3.2 ČSN P CEN/TS 14774-2 (838220) (CEN/TS 14774-2:2004 E)	55
3.3.3 ČSN P CEN/TS 14774-3 (838220) (CEN/TS 14774-3:2004 E)	55
3.3.4 Stanovení obsahu vody přístrojem HE-lite	56
3.3.5 Stanovení obsahu vody elementární analýzou	57
3.4 Stanovení elementárního složení C, H, N, S, O	57
3.5 Vyčíslení Dulongova vzorce (výhřevnost).....	58
3.6 Stanovení spalného tepla sušiny.....	58
3.7 Stanovení spalného tepla vzorku.....	59
3.8 Dehtování a destilace	59
3.9 Stanovení koksového zbytku.....	62
3.10 Obsah vody celkové stanoven destilačně	63
3.11 Stanovení obsahu plynu včetně chyb	64
3.12 Stanovení dehtovitosti	65
3.13 Stanovení prchavé a neprchavé hořlaviny.....	65
3.14 Stanovení obsahu CO ₂ a dalších plynných spalin	66
3.15 Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků	67
4. Diskuze.....	68
5. Závěr	69
6. Summary, anotace	70
7. Přehled použité literatury.....	75
8. Přílohy	78

Úvod

Poptávka

Každý z nás by chtěl žít v krásném, zdravém a čistém prostředí, ale již pouhou svou existencí životní prostředí přetváříme za účelem naplnit naše touhy. Nebudeme – li nadměru filozofovat, shodneme se na tom, že své okolí narušujeme především za účelem uspokojení materiálních potřeb.

Někteří tvrdí, že na počátku bylo slovo, tedy informace. Já jsem názoru, že podmínkou k fungování jakéhokoli života je energie, tedy světlo. Nemáme-li energii, nemůžeme přeci informaci zpracovat, udržet, ani předat.

Energie je podle mého podmínkou existence civilizací, globální ekonomie, komunikací, průmyslu, vědy, dopravy... a to jak se svými klady, tak zápory. Její rostoucí spotřeba a ve světovém měřítku také rostoucí populace, vedou k racionálnímu závěru, že negativní vlivy člověka na životní prostředí lze pouze minimalizovat. Míra této minimalizace, dané všeobecným přáním a touhou, bude vždy daná aktuálním stavem poznání, technické úrovně a ekonomickými možnostmi.

Spirála spotřeby a obměny zařízení se roztáčí stále rychleji. U spotřební elektroniky došla miniaturizace tak daleko, že se pohybujeme na úrovni molekulových vrstev prvků, kde nesmí být žádný defekt. Jsme tak denně spotřebiteli superčistých materiálů, na jejichž výrobu i provoz je třeba obrovského množství energie a jejichž životnost se neustále zkracuje. Tento trend je pozorovatelný ve všech oblastech lidské činnosti.

Následné rostoucí požadavky na spotřebu energie i na ekologizaci její výroby vedou v návaznosti s požadavkem na společenskou zodpovědnost firem k hledání řešení i v oblasti využívání fytohmoty k energetickým účelům.

Pro rok 2010 si Evropská unie (dále EU) klade za cíl zajistit 12% energie z obnovitelných zdrojů, pro rok 2020 se tento požadavek zvyšuje na 20%. Jedním z těchto obnovitelných zdrojů mají být tuhá biopaliva, která jsou klíčovým tématem předkládané práce. Přímé spalování není jediným způsobem transformace energie z biomasy. Bohužel je globálně nejvíce rozšířené pro svou téměř okamžitou realizovatelnost díky nízké technologické náročnosti.

Spalování biopaliv

Nutno přiznat, že právě výroba energie z biomasy zaznamenala v zemědělství určitou vlnu, jejíž vrchol nastal zhruba před pěti lety a která nyní opadá. Nejvýrazněji právě v oblasti tuhých biopaliv, která jsou zpracovávaným tématem.

Nadšení z ohromných výnosů šťovíku Uteuša, konopí setého, či sloní trávy, výjimečných rostlin s udivující schopností asimilace vzdušného CO₂, vody a slunečního záření a schopností jej přeměňovat na organickou hmotu, pomalu ustává.

Těžce lisovatelné balíky rychle prohořívají s enormním úletem popílku a vysokými emisemi. Naproti tomu lisování do pelet způsobuje nepravidelné odhoření, přičemž hrany a povrch zpočátku hoří velmi rychle. Poté vzniká hustší kouř, briketa se postupně pokrývá popílkem a směrem dovnitř se hoření zpomaluje, za vzniku karcinogenních emisí.

Poněkud lepší je aktuálně situace u kapalných biopaliv, kde je momentálně hlavním hitem metylester řepkového oleje (dále jen ME_{RO}), nebo plyných biopaliv (například bioplyn, dřevoplyn).

Proces implementace zemědělské prvovýroby do energetiky ovlivňuje řada faktorů z oblasti technologie pěstování, sklizně, úprav a distribuce na straně producenta a zároveň požadavků na vlastnosti produktů na straně spotřebitelů těchto obnovitelných surovin.

Ostatní formy energetických přeměn z fytomasy

Jak jsem naznačil v úvodu, energii lze z obnovitelných zdrojů získávat různými procesy. Nejen spalováním, ale i rychlou pyrolýzou, anaerobní digescí, zplyňováním, či různými variantami fermentace, přičemž mnohé ze jmenovaných způsobů mají modifikace pro vstupní materiály i okolní podmínky.

Dalším z důvodů sporadického rozvoje fytoenergetiky byl přehnaný optimizmus z vynikajících laboratorních výsledků fermentace fytomasy mokrou cestou. V praxi se ukázalo, že udržení tohoto procesu v chodu je velmi složité a nerentabilní. Výjimku tvoří bioplynové elektrárny u čističek odpadních vod, nebo zařízení zpracovávající potravinářský, či jinak energeticky bohatý odpad. To jsou okolnosti, které zemědělský prvovýrobce nemůže běžně realizovat.

Žádná z těchto elektráren dnes v České Republice (ani v Německu, Rakousku či Dánsku) nefunguje bez existenčních potíží. Jejich špatná ekonomická situace je uměle kompenzována štědrými dotacemi. To, nejen že pokřivuje ekonomiku, ale v důsledku i vytváří překážky pro nástup nových technologií.

Při fermentaci mokrou cestou vznikají zemědělským prvovýrobce enormní počáteční náklady s neúměrně vysokým rizikem. Při tomto způsobu fermentace se udržuje nízký obsah sušiny (6-8 %) a obsah bioreaktoru je nutné poměrně často ředit (například kejdou). Ve výsledku to znamená enormní množství odpadní vody, pro kterou je nutné mít (zákon o odpadech, nitrátová směrnice) připraveny skladovací kapacity na 6 měsíců provozu. Pokud je zima nejen dlouhá, ale i chladná, mráz může tyto gigantické a drahé zásobníky roztrhat.

Samotnou otázkou je časté zvrhnutí fermentačního procesu, či samotná produkce sírových sloučenin v produkovaném bioplynu, které snižují životnost drahých generačních jednotek. Téměř veškerou část vlastní vyrobené energie spotřebují při tomto procesu motory nezbytných míchadel.

Systém dotací je již nastaven a elektrárny, které nebudou nikdy pořádně fungovat, se dnes (2005 - 2007) rozrůstají jako houby po dešti. Této příležitosti se před několika lety chopilo několik nadnárodních korporací, které dodávají výstavbu takovýchto elektráren „na klíč“. Jsou smluvně schopny se zavázat ke spolehlivému fungování, ale za takových technických podmínek, které není následný vlastník v reálu schopen plnit.

Aby nebylo paradoxů málo, finanční instituce, bez kterých si dovolí realizovat investici v řádu desítek milionů málokterý soukromý zemědělec, požadují, aby realizaci prováděla některá ze zavedených korporací a byl budován některý z dotovaných typů bioreaktorů.

Původní, možná ušlechtilé a dobře míněné, myšlenky politiků na ekologizaci výroby energie bohužel nevězly současně s dostatečným potenciálem znalostí problematiky, kterou dlouhodobě sledují a předkládanou prací se tak nutně vleče temná nit, která upozorňuje, že následky těchto rozhodnutí jsou spíše kontraproduktivní.

Budoucnost fytoenergetiky

Útlum v oblasti fytoenergetiky (či agroenergetiky, jak danou problematiku také někdy nazývám) dnes nastává nejen díky nedořešeným technickým otázkám, ale i pletenci špatně formulovaných dotačních titulů, legislativě a návaznému daňovému systému.

Kladnou iniciativou se pro danou oblast jeví činnost klastrů, které spojují osobnosti z podnikatelského sektoru i vědeckých pozic. Pro tuto problematiku se zformuloval „Klaster v oblasti technologií pro energetické využívání biomasy“, který ve zdejší lokalitě spolupracuje s Jihočeskou agenturou pro podporu inovačního podnikání. Klade si za cíl společný vývoj, výzkum, inovace a tvorbu společné strategie k exportu dané komodity i technologií.

Předpokládám, že technologické překážky je možné překonat. Spalování není nejspíše tou nejlepší variantou, jak s biopalivy naložit. Fytoenergetika ve spojení s biotechnologií skrývají pro zemědělství potenciál, který je nutno k překonání konkurenčního boje na trhu využít.

Cíl předkládané práce

Rámcovou náplní předkládané práce je potvrdit, nebo vyvrátit hypotézu, zda-li je, či není biomasa (konkrétně agropaliva) palivářsky analogická hnědému uhlí. Řešení bylo doposud téměř vždy hledáno ve stanovení výhřevnosti. V některých případech uvádějí již publikované práce i hodnoty spalného tepla a vlhkosti.

Existují však další, ve vztahu k agropalivům, doposud téměř neaplikované, palivářské analytiky. Obecně se lze vyjádřit, že jsou přebírány ze starších norem zaměřených výhradně na uhlí.

Pro ověření hypotézy vycházím nejen z norem pro pevná biopaliva (prozatímní normy třídy 83, skupina 82, momentálně přebírané z Bruselu), ale i z norem pro hornictví (třída 44, skupiny 13, 14, 50 a 90). Dle zadání a po dohodě s vedoucím diplomové práce jsem (dle příslušných norem) laboratorně proměřoval na 4 vzorcích agropaliv, salátu, trávě, 2 vzorcích uhlí, PET lahvích a vzorku textilu (vše v 7 podvzorcích) tyto ukazatele:

- 1) obsah vody v palivu (5 různých metod)
- 2) elementární složení
- 3) výhřevnost
- 4) spalné teplo (vzorku i sušiny)
- 5) koksový zbytek
- 6) obsah vody stanovený destilačně
- 7) obsah plynu stanovený destilačně
- 8) dehtovitost
- 9) prchavá a neprchavá hořlavina
- 10) celkový objem spalin
- 11) oxidy síry
- 12) oxidy dusíku
- 13) oxidy uhlíku
- 14) objem polycyklických aromatických uhlovodíků ve spalinách

1. Literární rešerše

1.1 Biomasa, fytomasa

1.1.1 Terminologie

Budeme-li se držet původu slov, výklad je zřejmý. Bio pochází z řeckého bios, česky život. Fyto pochází taktéž z řečtiny, rostlina. Masa má původ v latině a znamená v této souvislosti hmotu.

Pokud se tedy pokusím o vlastní výklad, biomasa označuje veškerou organickou hmotu, fytomasa hmotu vyprodukovanou pouze rostlinami. Pro ucelenost zbývá doplnit dnes výhradně ekologický termín, zoomasa, popisující hmotu vyprodukovanou živočišnou říší.

Ačkoli překlad je jednoznačný, ostatní autoři obvykle nevěnují nuancím mezi fytomasou a biomasou pozornost. Obecně lze uvést, že téměř vždy je biomasou nepřesně míněna právě fytomasa.

Exaktně by se tedy měla biomasa ve vědeckých kruzích, členit na zoomasu a fytomasu. Bohužel, ani právě dokončené vydání Českých technických norem nevěnuje těmto termínům dostatečnou pozornost. Bohužel to není jejich jediná vada. Protože se ale jedná o normy pouze předběžné, je možno očekávat, že do finálního zpracování budou chyby napraveny.

Poněkud rozporuplný a na vědeckém poli osamocený je k dané problematice postoj Klimeše [1], který fytomasu sice dělí na fytomasu pěstovanou přímo a fytomasu odpadní, ale do fytomasy odpadní zařazuje i organické komunální odpady a odpady z živočišné výroby.

Svévolný výklad ukončuje vydání předběžných Českých státních norem (dále jen ČSN P) třídy 83 (Ochrana životního prostředí, pracovní a osobní ochrana, bezpečnost strojních zařízení a ergonomie) skupiny 8382 (Biopaliva), pro dočasné používání.

1.1.2 Normy a zkušební postupy

Původně bylo v plánu měřit palivářskou analytiku dle norem ČSN 44 1371 a ČSN 44 1374 pro hnědé a černé uhlí, či vnitropodnikových norem Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. a přiměřeně je adaptovat pro specifika fytomasy. Protože téma palivářské analytiky biomasy (fytomasy) je velmi aktuální a živá problematika, došlo k tomu, že se během dvouletého vypracování a měření platné normy téměř měnily pod rukama.

Předběžné normy ČSN P 83 82, byly vydávány od března 2005 do července 2006, což se bohužel nepříjemně krylo s vypracováváním předkládané diplomové práce na dané téma. Přijetím předběžných norem se následně u některých dílčích úkolů ze zadání diplomové práce změnila metodika měření.

Po dohodě s konzultantem i vedoucím diplomové práce jsou v daný okamžik již hotové či značně rozpracované úkoly, ponechány vypracované dle dnes již starých (neplatných) norem. Vždy se totiž měřilo dle norem aktuálně platných, byť jen v prozatímním znění. U každého úkolu jsou tedy odkazy na normy dle kterých se postupovalo.

Celkově vzato byla práce přepracována a rozšířena nad rámec zadání, například o analýzu každého vzorku plynovým chromatografem s hmotnostním spektrometrem. Seznam aktuálních norem, na které se během měření přecházelo, uvádí následující tabulka 1, přičemž většina norem, ačkoli má český název, je vedena v anglickém jazyce. V důsledku to má pouze pozitivní dopady, protože jednotný jazyk tak zabrání nejen chybám v překladu, ale i nepřesnostem v terminologii.

Tabulka 1: Seznam dosavadních prozatímních norem třídy 83 skupiny 82(stav k začátku roku 2007)

označení:	znak:	popis:
ČSN P CEN/TS 14588	838200	Tuhá biopaliva - Terminologie, definice a popis
ČSN 83 8201	838201	Tuhá alternativní paliva - Zpráva o vzájemném rozdílu mezi biologicky rozložitelnými a biogenními složkami tuhých alternativních paliv (TAP)
ČSN P CEN/TS 14961	838202	Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv
ČSN P CEN/TS 14775	838210	Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu popela
ČSN P CEN/TS 14778-1	838211	Tuhá biopaliva - Vzorkování - Část 1: Metody vzorkování
ČSN P CEN/TS 14778-2	838211	Tuhá biopaliva - Vzorkování - Část 2: Metody vzorkování sypkého materiálu přepravovaného nákladními auty
ČSN P CEN/TS 14779	838212	Tuhá biopaliva - Vzorkování - Metody přípravy vzorkovacích plánů a vzorkovacích certifikátů
ČSN P CEN/TS 14780	838213	Tuhá biopaliva - Metody přípravy vzorku
ČSN P CEN/TS 14918	838214	Tuhá biopaliva - Metoda stanovení spalného tepla a výhřevnosti
ČSN P CEN/TS 15103	838215	Tuhá biopaliva - Metody stanovení sypné hmotnosti
ČSN P CEN/TS 15104	838216	Tuhá biopaliva - Stanovení celkového obsahu uhlíku, vodíku a dusíku - Instrumentální metody
ČSN P CEN/TS 15105	838217	Tuhá biopaliva - Metody stanovení obsahu chloridů, sodíku a draslíku rozpustných ve vodě
ČSN P CEN/TS 15150	838218	Tuhá biopaliva - Metody stanovení hustoty částic
ČSN P CEN/TS 15149-1	838219	Tuhá biopaliva - Metody stanovení zrnitostního rozdělení - Část 1: Metoda třídění oscilačním sítem s otvory o velikosti 3,15 mm a většími
ČSN P CEN/TS 15149-2	838219	Tuhá biopaliva - Metody stanovení zrnitostního rozdělení - Část 2: Metoda třídění vibračním sítem s otvory o velikosti 3,15 mm a menšími
ČSN P CEN/TS 15149-3	838219	Tuhá biopaliva - Metody stanovení zrnitostního rozdělení - Část 3: Metoda třídění rotačním sítem
ČSN P CEN/TS 14774-1	838220	Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda
ČSN P CEN/TS 14774-2	838220	Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 2: Celková voda - Zjednodušená metoda
ČSN P CEN/TS 14774-3	838220	Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 3: Obsah vody v analytickém zkušebním vzorku
ČSN P CEN/TS 15210-1	838221	Tuhá biopaliva - Metody stanovení mechanické odolnosti pelet a briket - Část 1: Pelety
ČSN P CEN/TS 15210-2	838221	Tuhá biopaliva - Metody stanovení mechanické odolnosti pelet a briket - Část 2: Brikety
ČSN P CEN/TS 15148	838222	Tuhá biopaliva - Metoda stanovení obsahu těkavých látek
ČSN P CEN/TS 15290	838223	Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu hlavních prvků
ČSN P CEN/TS 15297	838224	Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vedlejších prvků
ČSN P CEN/TS 15296	838225	Tuhá biopaliva - Analytické výpočty pro různé stavy biopaliv
ČSN P CEN/TS 15289	838226	Tuhá biopaliva - Stanovení celkového obsahu síry a chloru
ČSN 83 8250	838250	Tuhá biopaliva - Piliny, hobliny a odřezky dřeva pro přímé spalování

Obecným principem se dle normy ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) stalo respektování původu biopaliv a jejich následné rozřídění do logicky uspořádaných kategorií. Klíčovými parametry pro zařazení se staly *povaha/původ, typ a vlastnosti*. Uspořádání této technické specifikace (viz tabulka 2) je založeno na systému *klasifikace tuhých biopaliv*, ve kterém je samotná klasifikace uvedena podrobněji. Ujasnění klasifikace a principů třídění je dle mého názoru v důsledku nástrojem pro efektivnější obchodování s biopalivy, což má za následek vyšší spotřebu biopaliv jako obnovitelného zdroje energie, jak je uvedeno do širších souvislostí v následující kapitole.

Tabulka 2: *Uspořádání pojmů*

Zdroje biopaliv	dřevní biomasa bylinná biomasa ovocná biomasa příměsi a směsi biomasy
Tuhá biopaliva	zdroj/původ obchodované formy vzorkování a zkoušení vlastnosti klasifikace a specifikace

Zdroj: ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200)

Pokud jde o samotnou *biomasu*, ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) ji definuje jako: „*materiál biologického původu s výjimkou materiálu uloženého v geologických útvorech a materiálu přeměněného na fosilie*“. Norma dále biomasu rozlišuje na *bylinnou, ovocnou a dřevní*. Přičemž *bylinná biomasa* je: „*biomasa z rostlin, které nemají dřevní stonek a které po konci vegetační doby odumírají*“, *ovocná biomasa*: „*biomasa těch částí rostlin, které obsahují semena*“ a *dřevní biomasa*: „*biomasa ze stromů, křovin a keřů*“.

Pro vzorky, které byly předmětem mého výzkumu a daly se dle zmíněné klasifikace zařadit mezi *biomasu* by se tak dle ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) správná definice dala zúžit na *agropaliva*. Ty jsou definována jako: „*biopaliva získaná jako produkt z produktů energetických plodin a/nebo ze zemědělských zbytků*“ přičemž „*zemědělské zbytky*“ definuje tatáž norma jako: „*zbytky biomasy vznikající při výrobě, sklizni a zpracování v zemědělských oblastech*“. Samotné *biopalivo* je pak definováno jako: „*palivo vyrobené přímo nebo nepřímo z biomasy*“ a *bioenergii* tato norma definuje stručně: „*energie z biopaliv*“.

Biomasu chápe norma jako zdroj a biopalivo jako produkt, ke kterému je třeba se dopracovat výrobou, či přípravou a to do tuhé, kapalně, či plynné podoby. Bioenergii vidí norma jako výstupní prvek, ke kterému se dostáváme konverzí jednoho z druhů biopaliva, přičemž je nutné poznamenat, že ne každou výrobou, či přípravou, vzniká z biomasy vždy biopalivo. Pokud jde o další terminologie v oblasti tuhých biopaliv, jsou s popisem řešeny v již citované ČSN P skupině 82 třídy 83 obsahující v okamžiku předložení této diplomové práce 27 norem, vyjma ČSN 83 8201 a ČSN 83 8250 přejímaných kontinuálně z Evropské unie (dále jen EU). Tyto normy pro EU vypracovává Comité Européen de Normalisation (Evropský výbor pro normalizaci, dále jen CEN) sekce Technical Specification (Technické specifikace, dále jen TS) s centrem v Bruselu. Momentálně je jejich přeloženo 12 a platnost těchto norem je prozatím omezena na 3 roky, přičemž po 2 letech budou členské státní celky CEN požádány o připomínky. Následně se plánuje zavedení těchto norem do plnohodnotných European Normalisation (Evropské normy, dále jen EN). Při kolizi těchto prozatímních norem s místními normami státních celků začleněných v CEN jsou CEN/TS obecně na vyšší úrovni.

1.1.3 Návaznost na směrnice Evropské unie

Gemrich [18] k této problematice uvádí, že v oblasti nakládání se spalitelnými látkami tvoří jádro práva EU několik právních norem doplněných (jejich výklady) soudními rozhodnutími Evropského soudního dvora, jež mají povahu precedentu. Z právních norem EU jsou to jednak ty, které upravují požadavky na vybrané druhy paliv, a dále pak normy, které upravují způsob nakládání s odpady, včetně možnosti jejich využití pro výrobu energie. V obecnější rovině však termické využití spalitelných látek rovněž podléhá normám o integrované prevenci a řízení znečištění a posuzování vlivů na životní prostředí.

Jak uvádí Petříková a kol. [30] v ČR je v oblasti obnovitelných energií nutné splnit indikativní i závazné cíle, které nám byly stanoveny směrnicemi EU. Podle státní politiky životního prostředí a státní energetické koncepce by měl být v roce 2010 podíl obnovitelných energií na primární spotřebě energetických zdrojů 6 %, tj. zhruba 105 PJ. Podíl obnovitelné elektřiny by měl v té době na základě požadavků směrnice č. 2001/77/EC, o podpoře výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů, představovat 8 % z celkové hrubé spotřeby elektrického proudu.

Podíl biomasy jako obnovitelné energie ve stávajících scénářích v ČR stále stoupá a v roce 2010 by měl představovat 81,7 % z obnovitelných energií, tj. 96,1 PJ. Pro rok 2020 se EU zavazuje, že 20% energie bude tvořeno z obnovitelných zdrojů. Na základě statistických výkazů ČSÚ Praha, celková spotřeba obnovitelných paliv v ČR na výrobu tepla a elektřiny v roce 2003 představovala 16,4 PJ. V této statistice však nejsou zahrnuta motorová biopaliva - 4,4 PJ a spotřeba biomasy v lokálních topeništích - zhruba 7 PJ. Celkové energetické využití biomasy představuje tedy asi 28 PJ, což je 27 % indikativního cíle pro rok 2010. Podle statistiky ministerstva průmyslu a obchodu bylo v roce 2004 k výrobě tepla a elektřiny využito 18,5 GJ energie z biomasy. Spotřeba biomasy v domácnostech představovala asi 19,5 PJ.

1.1.4 Současná situace v České Republice

Odvětvová struktura ekonomiky České republiky (dále jen ČR) se zhruba deset let zpětně výraznějším způsobem nemění. Co do podílu na tvorbě hrubého domácího produktu (dále jen HDP) pokračuje mírná tendence postupného zesilování podílu služeb, jak na úkor primární (například zemědělství, těžba surovin), tak sekundární (například průmysl) sféry. Ačkoli zemědělství, v porovnání se západními státy, nikterak výrazně neprospívá, svůj zhruba 4% podíl na tvorbě HDP si udrželo, právě třeba díky úměrně klesajícímu podílu peněžnictví a pojišťovnictví, zapříčiněnému mimo jiné snižováním úroků a poklesem marží v daném oboru.

Dle Českého statistického úřadu (dále jen ČSÚ) se z dat dostupných za rok 2006 primární sféra podílí na tvorbě HDP více než 5%, sekundární sféra 39% a terciární sféra 56%. Pozvolna se tak blížíme vyspělejšími kapitalistickými zeměmi, kde je podíl terciární sféry na HDP zhruba 60%. Nutno poznamenat, že ČSÚ uvádí odvětvovou strukturu přepočtenou ze základních cen, tedy bez daní a finančních zprostředkovatelských služeb, které nelze odvětvově třídit.

Při mikroekonomickém pohledu na dané struktury je vidět určité mezioborové přesuny. Do těchto strukturálních změn, zapříčiněných společenskými požadavky, či vědeckým pokrokem v daných oborech, bych zařadil například zemědělství, jehož úloha se mění v mých očích nejzřetelněji. Původní určení, zajistit dostatek potravin pro výživu obyvatelstva, se stává pouze dílčím úkolem. Zemědělský výzkum nabízí možnosti, které pro primární sektor nebyly donedávna typické.

Vývoj dnes zemědělské prvovýrobě umožňuje například ekologicky příznivou výrobu energie, nakládání s některými druhy odpadů, údržbu krajiny a za specifických podmínek i

kultivaci kontaminovaných ploch. Další vlnu inovací, dle mého mínění, přinese aplikace biotechnologických poznatků do již zavedených postupů.

V ČR ovlivňuje výrobu energie z fytohmoty mnoho faktorů. Mimo výše zmíněné závazky je to zejména využití nadbytečné půdy, nepotřebné pro výrobu potravin, pěstováním energetických rostlin. V současné době představuje nepotřebná půda dle Petříkové a kol. [30] v ČR 400 000 ha a její rozloha bude stoupat až na 1 mil. ha. Nepotřebná půda je nákladně zatravnována a vzniklé travní plochy jsou udržovány prostřednictvím zemědělských dotací. Pěstováním energetických rostlin na nadbytečné půdě je možno zajistit údržbu krajiny, omezit zaplevelování, snížit eroze a úniky nitrátů do vod. Zároveň pěstování energetických rostlin, výroba fytopaliv a budování fytoenergetických zařízení vytváří nové pracovní příležitosti a podílí se na hospodářské prosperitě venkovských obcí.

1.2 Fytopaliva

1.2.1 Obnovitelné zdroje energie

Pokud se diskutuje o biopalivech, jako o obnovitelných zdrojích energie, nikdy se do nich neřadí uhlí, ani ropné produkty. Svým původem se sice jedná o živočišné a rostlinné zbytky, kterým pouze anaerobní prostředí zabránilo v oxidaci a následnému běžnému rozkladu hnitím, ale při použití termínu „biopaliva“ se má vždy na mysli náležitost „obnovitelnosti“ v časovém horizontu z hlediska lidského života.

Velice diskutovaný pojem „Obnovitelné zdroje energie“ je poměrně zavádějící. Jedná se o nepřesné označení některých vybraných, na Zemi přístupných, forem energie, získatelných v původu především z jaderných přeměn v nitru Slunce. Těmito reakcemi se přeměňuje sluneční vodík (který samozřejmě obnovován není) na helium, za uvolnění velkého množství energie. Tato energie, přenesena elektromagnetickým zářením v oblasti vlnových délek 280 až 3 000 nm s maximem kolem 470 nm, dodává naší planetě dle Gibsonova [2] měření dutinovými pyrreheliometry energetický příkon (sluneční iradiance, dříve též sluneční konstanta) přibližně $1365,4 \pm 0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, který může být následně využit. A to jak vázáním v živých organizmech, kumulací v atmosféře, zemském povrchu, oceánech, fotovoltaickými články, či jinými technickými zařízeními.

Kromě vstupů slunečního záření existují ještě další vstupy energie. Je to tok tepla z nitra Země k povrchu, který teče i v noci, ale je menší ($4,10^{-2} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, tedy 6 000 x) než vstupy slunečního záření. Dalšími toky tepla je například teplo uvolňované živočichy, nebo procesy spojené s lidskou civilizací, jako průmysl či doprava. O nich dnes nedokážeme diskutovat jako o využitelných.

Pokorný s kolegy [43] uvádí, že biomasa, celosvětový zdroj energie, je limitována nízkou účinností přeměny slunečního záření při fotosyntéze a navazujících pochodech. Roční produkce biomasy se pohybuje okolo 0,5 kg sušiny na metr čtvereční. Jen v některých mokřadech, úrodných půdách, případně s další dodatekovou energií ve formě hnojiv a agrotechnických zásahů lze dosáhnout vyšší produkce. 0,5 kg sušiny na metr čtvereční odpovídá 5-ti tunám sušiny na hektar, což odpovídá energetickému obsahu 2-3 kWh (na metr čtvereční) respektive 20 - 30 MWh na hektar za rok.

1.2.2 Polemika globálních souvislostí

Pojem biopaliva, je nejčastěji spojován s alternativní, či nekonvenční formou zemědělství a ekologickou otázkou. Díky rostoucí intenzifikaci potravinářské výroby i obchodním možnostem se některé státy dostávají, díky své drahé pracovní síle a cenám ostatních vstupů, do situace, kdy je lokálnímu zemědělství k dispozici nadbytečná půda, na které je nerentabilní hospodařit.

Získávání energie je díky rozvoji životní úrovně a elektronizace, záležitostí téměř všech obyvatel planety, je tudíž nezbytně (z řeckého politikum, věc veřejná) politikou. Pokládám za vhodné alespoň okrajově zmínit, že dlouhodobým monitorováním situace jsem vysledoval, že k dané problematice existují minimálně dva protichůdné světónázory.

Jako první uvádím názor, reprezentovaný začátkem 21. století celou řadou čistě kapitalisticky smýšlejících politiků a ekonomů Smithova [23] klasického směru. Českému prostředí jsou v této souvislosti nejvíce známy kontroverzní postoje prezidentů Václava Klause, či George W. Bushe, kteří se zcela staví za politicko-ekonomické teorie Simona [4,5], jenž ve své nejznámější knize [6] na základě sebraného souboru empirických dat, kvantitativní a historické analýzy a ekonomické teorie dospívá k přesvědčení, že veškeré naše přírodní zdroje jsou v každém směru neomezené, protože jsou produktem nejen samotné přírody, ale především lidské práce, vynalézavosti a myšlení. Stejně tak dospívá k názoru, že podle hesla: „Jestřáb i člověk se živí kuřaty, ale zatímco více jestřábů znamená méně kuřat, více lidí znamená více kuřat“ se s rostoucí populací automaticky zvedá kvalita životního prostředí. Tvrzení této politicko-ekonomické studie nejlépe vystihuje Klausův výrok: „Teze jakéhosi lidmi způsobeného globálního oteplování je fikce“, který pronesl 18. září 2006 na konferenci Ekologické pravdy a mýty v Brně.

Toto je ovšem absolutně neslučitelné například se studiemi Hansena [8,10,11,12,13], Bolina [9], Houghtona [14], Malakoffa [15], Manna [16], Scheera [19,20,21] nebo Wigleyho [17], kteří téměř shodně prokazují, že teplota Země vystoupala díky lidské činnosti do úrovní, které planeta nezažila tisíce let a tvoří tak jádro skupiny zastávající zcela opačný postoj.

Oteplování tempem 0,2 °C za desetiletí trávající přibližně od roku 1970 už prý podle Hansena a Malakoffa přímo začalo ovlivňovat rostliny i zvířata. Tyto studie, vstupující do více vědních oborů, nejsou sice medializovány jako názory světových politiků, ale jsou pro svou serióznost publikovány časopisy jako Science, Nature, či Scientific American. Téměř shodně uvádí, že v druhé polovině 20. století se na 1700 druhů rostlin a živočichů posunulo blíže k zemskému pólu, v průměru zhruba 6,5 km za dekádu. Studie Bolina a Houghtona mimo jiné dospěly k závěru, že kvůli nynějšímu oteplování je současná výše teplot zhruba o stupeň Celsia nižší než úroveň maximální teploty za poslední milion let.

Do povědomí obyvatel EU se tak dostali politici s vědeckým zázemím, jako již zmíněný Scheer, bojující za snahu životní prostředí ekologickými snahami šetřit, například využíváním sluneční či větrné energie, nebo pěstováním fytomasy k energetickým účelům. Obecně by se dalo říci, že EU v případě globálního oteplování uplatňuje princip předběžné opatrnosti a hospodářsko-politickými opatřeními chce omezit nárůst skleníkového efektu, který už prokazatelně vede k rozkolísávání globálního klimatu. Váňa [22] uvádí, že spalováním fytomasy se do ovzduší vrátí pouze tolik CO₂, kolik ho rostlina ke svému růstu spotřebovala. Spálením 1 kg černého uhlí vzniká 2,56 kg CO₂, 1 kg motorové nafty 3,12 kg CO₂ a spálením 1 m³ zemního plynu 2,75 kg CO₂. Zvyšující se koncentrace oxidů uhlíku, oxidů dusíku, metanu a dalších skleníkových plynů v atmosféře omezují vyzařování nahromaděného tepla na zemskou kouli zpět do vesmíru, což má, dle Váni, za následek globální oteplování.

1.2.3 Princip předběžné opatrnosti

EU se tudíž v souladu se zvýrazněním funkce zemědělství při tvorbě krajiny, snaží dotovat pěstování biomasy (fytomasy) k energetickým účelům, přesvědčena, že využívání energetických (na etanol, paliva, bioplyn, vodík) a průmyslových (na škrob, cukry, tuky, vlákna, bílkoviny, barviva, farmaka) rostlin má kladný vliv na životní prostředí, snížení nezaměstnanosti i závislosti na fosilních palivech.

Právě proto, že si EU uvědomuje svoji hlubokou závislost na fosilních palivech, založila v Bruselu roku 2001 European Recovered Fuel Organisation (dále jen EFRO) za účelem předejít energetické krizi, ke které se již výše zmíněným vytěžením neobnovitelných zdrojů nezadržitelně nejen ona, ale i celá planeta blíží. EFRO je programově rozdělena na 4 skupiny, které spojuje snaha využívat nové, neobvyklé zdroje energie. První skupina, která je obsahově předkládané práci nejbližší nese označení Comité Européen de Normalisation (dále jen CEN) TC 343 a zabývá se pevnými obnovitelnými palivy (Solid Recovered Fuels, dále jen SRF). Druhá skupina s označením CEN TC 335 se zabývá hledáním alternativ v oblasti kapalných paliv. Třetí skupina, pod označením CEN TF 118 je prozatím ve fázi vzniku, její cíl nebyl k okamžiku předložení této práce doposud stanoven. Náplň poslední skupiny prozrazuje její název, Flyashes (CFP) se zabývá problematikou využití popílku do stavebních hmot.

1.2.4 Normy jako řešení

Je evidentní, že vznik norem na SRF byl vyvolán zejména jejich zvýšeným využíváním ve větších spalovnách, kde docházelo ke komplikacím obzvláště v hoření. Nakoupená SRF od různých dodavatelů s různými parametry měly za následek neplánované odstávky a přerušení výroby elektrické energie, nebo dodávek tepla. Právě skupina CEN TC 343 dostala mandát od Evropské Komise k urychlenému vypracování všech potřebných standardů pro SRF, které následně CEN v rozmezí let 2005 až 2006 předala normalizačním orgánům členských států k prozatímnímu užívání a připomínkování.

V roce 2003 zahájila svoji práci TC 343 pod mandátem CEN 325 s cílem standardizovat požadavky na tato paliva nejprve ve formě Technical Specifications (dále jen TSs) a po zhruba tříleté validaci jejich převedení na plné European Standards (ENs). To vše za účelem usnadnit tak obchodovatelnost s danou komoditou. Česká normalizační komise č. 138 vznikla až v roce 2006, v době, kdy struktura vznikajícího normového systému těchto paliv byla již pevně stabilizována. Mou diplomovou práci, která již byla v tento okamžik znatelně rozpracována dle starých norem jsem musel zásadně pozměnit.

Rozsah prací TC 343 začíná bodem přijetí biopaliva do procesu a končí okamžikem výstupu dodávky paliva. Je tedy zřejmé, že tyto normy jsou především určeny výrobcům těchto paliv a obchodníkům s danou komoditou. Mandát nezahrnuje schéma sběru odpadu, ani aktuální použití těchto paliv ve spalovacích jednotkách. Uvádí však, že dokumenty jsou založeny na rozličných studiích a praktických zkušenostech mnoha závodů v Evropě.

1.2.5 Právní ukotvení

ČSN nepatří od změny režimu mezi právní předpisy. Zákon č. 309/1999 Sb. o Sbírce zákonů a o Sbírce mezinárodních smluv stanovuje v § 1. odst. 1 taxativní výčet vymahatelných právních předpisů, které se vyhlášují uveřejněním jejich plného znění. §2 uvedeného zákona stanoví další druhy normativních aktů, které se ve Sbírce zákonů vyhlášují. ČSN nejsou zmíněny ani zde, tudíž je nelze obecně považovat za závazný právní předpis.

Zákon č. 22/1997 Sb., dokonce v odst. 1) § 4 výslovně uvádí: „Česká technická norma není obecně závazná“.

Vzhledem k tomu, že toto slovní spojení může vyvolat po prvním letném přečtení dojem, že ČSN jsou nevynutitelné, nabývám dojmu, že na jejich nerespektování mají bohužel mnohé firmy postaveny své podnikatelské záměry. Rozhodujícími právními předpisy, které upravují postavení a vymahatelnost ČSN, jsou:

1. Zákon č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky v platném znění v odst. 3) § 4 vymezuje účel ČSN takto: „Česká technická norma poskytuje pro obecné a opakované používání pravidla, směrnice nebo charakteristiky činností nebo jejich výsledků zaměřené na dosažení optimálního stupně uspořádání ve vymezených souvislostech“.

2. Zákon č. 102/2001 Sb., o obecné bezpečnosti výrobků v platném znění v § 3 uvádí, co se považuje za bezpečný výrobek: „Výrobek splňující požadavky zvláštního právního předpisu (promítnuto komunitární právo EU). Jestliže však tento právní předpis stanoví pouze některá hlediska bezpečnosti, ostatní se stanoví podle tohoto zákona. V případě, že neexistuje zvláštní právní předpis, kterým se v souladu s právem EU stanoví požadavky na bezpečnost výrobku nebo omezení rizik, která jsou s výrobkem při jeho používání spojena ... považuje se za bezpečný výrobek, který je ve shodě:

- 1) s právním předpisem státu (národní právní předpis), nelze-li využít, tak
- 2) s českou technickou normou zavádějící evropskou normu, není-li, tak
- 3) s českou technickou normou (národní normou).

Je tedy zřejmé, že jakmile právní předpis neexistuje, či dostatečně neřeší všechny otázky bezpečnosti vztahující se k produktu a jeho aplikaci, musí být respektovány ČSN, aby mohl být produkt označen za bezpečný.

Ačkoli hlavním obecným principem tvorby a aplikace práva v EU je nadřazenost či přednost práva EU nad národním právem členského státu, v důsledku znamenající, že v případě konfliktu mezi ustanoveními obou právních řádů převládá právo EU, vydalo Ministerstvo životního prostředí od roku 2002 vyhlášku 357/2002 Sb., kterou se stanoví požadavky na kvalitu paliv z hlediska ochrany ovzduší. Tato vyhláška stanoví požadavky na jednotlivé druhy paliv a na ověřování jejich kvality.

V § 2 zmíněné vyhlášky (základní pojmy pro účel vyhlášky) je palivem definován tuhý, kapalný nebo plynný hořlavý materiál určený ke spalování ve zdrojích znečišťování za účelem získání jeho energetického obsahu, který splňuje požadavky stanovené touto vyhláškou. S výjimkou rostlinných materiálů splňujících požadavky stanovené v § 3 odst. 2 písm. e) a f) není palivem odpad podle zvláštního právního předpisu. V § 3 odst. 2 písm. e) a f) na který se výše zmíněný § 2 vyhlášky 357/2002 Sb. odvolává je za e) uvedeno přírodní nekusové dřevo i ve formě briket, štěpků, pilin nebo dalších produktů. Za f) je uváděna biomasa. Odstavec b) definuje, že alternativním palivem je směs spalitelných materiálů přírodního nebo umělého původu bez nebezpečných vlastností. Gemrich [18] dále podotýká, že skutečné složení alternativního paliva se ověřuje autorizovanou zkušebnou. Vlastnosti produktů hoření (plynných odpadních plynů a tuhých zbytků) jsou ověřovány autorizovanou osobou dle § 15 zákona na konkrétním zařízení zdroje znečišťování.

Technické normy jsou dokumentované dohody, které obsahují technické specifikace nebo jiná určující kritéria používaná jako pravidla, směrnice/pokyny nebo definice charakteristik k zajištění, že materiály, výrobky, postupy a služby vyhovují danému účelu. Ve společnosti s rozvinutým tržním hospodářstvím jsou to kvalifikovaná doporučení, žádné

příkazy. Jejich používání je (pokud se na ně přímo neodkazují zákony, či vyhlášky) dobrovolné, avšak všestranně výhodné.

Dobrovolný charakter norem umožňuje přijímat vyspělá technická řešení bez ohledu na rozdílnou technickou úroveň účastníků trhu. Tím se stávají významným pomocníkem marketingu a efektivním nástrojem konkurenčního boje. V obchodních smlouvách mezi dodavatelem a odběratelem se mohou stát smluvně závaznými. Také veřejnoprávní kompetentní instituce mohou vyžadovat povinné používání norem, zejména u veřejných zakázek. V právním systému se uplatňuje princip odkazů na normy. Závazné právní předpisy stanoví rámcové základní požadavky, na ně navazující harmonizované technické normy doporučují, jak jim vyhovět technickým řešením. Splnění požadavků takové normy vytváří předpoklad splnění požadavků závazného technického předpisu a umožňuje volný přístup na trh. Výrobce elektřiny z obnovitelných zdrojů se týkají tyto právní předpisy:

1. zákon č. 458/2000 Sb., ve znění pozdějších předpisů (energetický zákon),
2. zákon č. 180/2005 Sb., o podpoře využívání obnovitelných zdrojů,
3. vyhláška Energetického regulačního úřadu (dále jen ERÚ) č. 475/2005 Sb., kterou se provádějí některá ustanovení zákona o podpoře využívání obnovitelných zdrojů,
4. vyhláška Ministerstva životního prostředí (dále jen MŽP) č. 482/2005 Sb., o stanovení druhů, způsobů a parametrů biomasy při podpoře výroby elektřiny z biomasy,
5. vyhláška ERÚ č. 502/2005 Sb., o stanovení způsobu vykazování množství elektřiny při společném spalování biomasy a neobnovitelného zdroje,
6. vyhláška ERÚ č. 541/2005 Sb., o pravidlech trhu s elektřinou, zásadách tvorby cen za činnosti operátora trhu s elektřinou a provedení některých dalších ustanovení energetického zákona.

Dalším důležitým dokumentem pro výrobce elektřiny z obnovitelných zdrojů je cenové rozhodnutí ERÚ č. 10/2005, ve kterém jsou stanoveny výkupní ceny a zelené bonusy, které jsou vypláceny výrobcům elektřiny z obnovitelných zdrojů za vyrobenou elektřinu. Pro získání možnosti podpory výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů je nutné splnit některé legislativní požadavky.

První podmínkou je získání licence na výrobu elektřiny. Licenci na výrobu elektřiny uděluje ERÚ. Další podmínkou je nahlášení výběru způsobu podpory výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů nejpozději jeden kalendářní měsíc před zahájením výroby. K nahlášení výběru formy podpory slouží výkaz, který je přílohou vyhlášky č. 475/2005 Sb.

Na základě splnění těchto požadavků je možné získat podporu na elektřinu vyrobenou z obnovitelných zdrojů. Každý měsíc výrobce zasílá provozovateli distribuční soustavy nebo provozovateli přenosové soustavy výkaz o výrobě elektřiny z obnovitelných zdrojů, který je přílohou vyhlášky č. 541/2005 Sb. Výkupní ceny elektřiny z obnovitelných zdrojů jsou dle zákona č. 180/2005 Sb. garantovány po dobu 15 let od uvedení data do provozu. U těchto cen bude průběžně zohledňován vývoj indexu cen průmyslových výrobců.

Výrobců energie z obnovitelných zdrojů se týká dále zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší), který byl Parlamentem ČR schválen dne 14. února 2002 a nabyl účinnosti dnem 1. června 2002. První novelizace tohoto zákona byla zákonem č. 521/2002 Sb., kterým se mění zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a o omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci), a zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší.

Smyslem této „technické novely“ bylo provázání obou zákonů z hlediska integrovaného povolování u kategorií zdrojů vyjmenovaných v zákoně o integrované prevenci. Druhá novela byla provedena zákonem č. 92/2004 Sb., kterým se mění zákon č.

86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a zákon č. 521/2002 Sb. Tato novela měla větší rozsah co do změn a úprav oproti první novele.

1.2.6 Spalování fytomasy

Spalování fytomasy je široký pojem zahrnující celou problematiku spalování rostlinné hmoty. Shrnuje poznatky z čistě zemědělských oborů, přes fyziku a technologii spalování, až po chemii zplodin. Pro celistvost nesmím opomenout ani pohled ekologických, či ekonomických disciplín.

Spalování biomasy většinou nevyžaduje předběžnou speciální úpravu paliva. Je přijatelná i vyšší vlhkost suroviny. Při nejjednodušším energetickém hodnocení tuhých paliv vycházíme z předpokladu, že jsou složena z hořlaviny, popeloviny a vody.

Hořlavina představuje aktivní složku, nebo je nositelem chemicky vázané energie a je tvořena zejména uhlíkem, vodíkem a sírou. Z praktických důvodů se do hořlaviny zahrnuje také dusík a kyslík. Popelovina a voda jsou složky pasivní, nejsou nositeli energie, naopak energetickou hodnotu paliva snižují. Rozdíl mezi nimi je v tom, že zatímco obsah popeloviny, která je z části rozptýlena v uhelné hmotě, nelze jednoduchým způsobem ovlivnit, obsah vody lze poměrně snadno snížit sušením.

Vzhledem k charakteru biomasy a jejímu proměnnému složení je nutno věnovat značnou pozornost optimálním podmínkám při spalování a při čištění výstupních spalin, kde je nutno především kontrolovat emise oxidu uhelnatého a tuhých látek. Spalování biomasy je v současnosti technicky dostatečně vyřešeno a to ve dvou koncepcích. Spalování na roštu a spalování na fluidní vrstvě. Rozšířenější je dosud spalování na roštu, avšak fluidní technologie má některé významné výhody a její technický vývoj stále postupuje.

Studie Pěgřímka a Valáška [24] ohledně sektoru uhlí v oblasti palivo-energetické situace státu potvrdila, že dlouhodobá prognóza výroby elektrické energie v České Republice (dále jen ČR) musí předpokládat trvalé zvyšování její úrovně. Integrace ČR do celoevropských struktur, specializace průmyslové výroby, ale i změna životního stylu, budou spojeny s rostoucí spotřebou elektrické energie, a to i při trvale se snižující energetické náročnosti českého hospodářství jako celku. Protože ČR nedisponuje, s výjimkou ložisek hnědého a černého uhlí, jinými významnými zdroji prvotní energie, je nepochybné, že zásoby uhlí z hnědouhelných a černouhelných pánví budou hrát i v dlouhodobé perspektivě mimořádnou roli při zabezpečování energetické bilance státu.

Od zásob hnědého uhlí a lignitu (viz tabulka 3) ve výši 4 955 mil. t je nutno odečíst zásoby, vázané v ochranných pilířích obcí, komunikací a závodů, ale i těžební ztráty. Od zbývajících zásob je však ještě nutno odečíst zásoby, vázané vládními usneseními č. 444 a 331/91 pro Severočeský hnědouhelný revír (dále jen SHR) a 490/91 pro Sokolovský revír (dále jen SR), k tzv. územně-ekologickým limitům těžby. Ty představují dle Pěgřímka a Valáška 1 465 mil. t. To pak znamená, že pokud nedojde ke zrušení příslušných vládních usnesení, skončí těžba hnědého uhlí v ČR přibližně v roce 2035. Veškeré zdroje této suroviny by pak musely být zajištěny dovozem. Při uvolnění územních limitů a otvírce tří perspektivních, tzv. výhledových lokalit v SHR, by naopak těžba mohla pokračovat, byť po roce 2050 se snižujícími se výkony, až za rok 2060.

Tabulka 3: Zásoby hnědého uhlí a lignitu v ČR v mil. t

Těžební oblast	Geologické	Využitelné	Vytěžitelné
Severočeská hnědouhelná pánev (SHP)	8 486	5 675	4 362
Sokolovská pánev (SP)	829	661	544
Jihomoravská lignitová pánev (JLP)	168	89	49
Celkem HU a lignit	9 465	6 425	4 955

Zdroj: [24]

Ve dvou činných pánvích jsou (viz tabulka 3) k dispozici zásoby černého uhlí v celkovém objemu 1 230 mil t. Po odečtení zásob blokováných v ochranných pilířích a na dolech zastavených z důvodu útlumu těžby, je stav reálně vytěžitelných zásob černého uhlí na činných lokalitách 433 mil. t. Těžba uhlí by tak po r. 2015 začala prudce klesat, až na úroveň cca 2 mil. t po roce 2030 a zcela ukončena by byla po r. 2045. Pouze za předpokladu dvou nových otvírek by i těžba černého uhlí mohla pokračovat, obdobně jako u hnědého uhlí, za rok 2060.

Tabulka 4: Zásoby černého uhlí v ČR v mil. t

Těžební oblast	Geologické	Využitelné	Vytěžitelné
Hornoslezská pánev	6 536	3 884	1 216
Kladensko-rakovnická pánev	1 572	27	14
Celkem ČU	8 108	3 911	1 230

Zdroj: [24]

Dle Christianové [25] nemáme dostatek surovinových zdrojů a paliv, tedy musíme hledat jiné, než primární zdroje surovin a recyklovat. Christianová upozorňuje, že slepá cesta naprostá recyklace (ke které se dnes obrací například USA) čehokoli a kdykoli nemusí vést vždy k úsporám energie. Upozorňuje na pokusy najít jednotící kritérium, které proběhly ve Švédsku a Norsku. Právě švédská automobilka dospěla k „výpočtu energetické stopy“, aby dospěla k rozhodnutí, zda by se daná součástka měla recyklovat určitým způsobem. Ti, kteří nové produkty vyvíjejí, by se dle Christianové neměli zabývat jen výkonem a cenou, ale měli by i uvažovat o tom, jaké jsou jejich energetické náklady při výrobě, to, že se jednou stanou součástí odpadu a jaké budou energetické náklady na jejich recyklaci.

Všechny podniky, které usilují o dlouhodobější existenci, se dle Krásného [26] musejí aktivně zabývat otázkou ochrany životního prostředí a zvolit si odpovídající strategii jejího řešení i v oblasti marketingu. Je chybou, pokud se podnik na otázky životního prostředí dívá pouze jako na nákladovou položku. Ekologie je pro podnikání jak rizikem, tak příležitostí. Ty lze vysledovat v oblastech tržního potenciálu, potenciálu snížení nákladů a potenciál růstu užítu pro zákazníka. Ucelenou marketingovou orientaci, kompaktní přístup celého podniku směrem k ekologickým otázkám spadá do části marketingu, který odborná literatura nazývá jako green-marketing, zelený marketing nebo eko-marketing. Ucelenost je dána tím, že vztah k životnímu prostředí se projevuje jak v podnikových cílech, strategiích, tak i v konkrétních marketingových mixech.

Jednou ze základních podmínek trvale udržitelného rozvoje zemědělství i společnosti se stává racionální využití obnovitelných zdrojů energie. Významnou oblastí je využití fytomasy.

1.2.7 Úprava paliva

Nejčastější způsob spalování pevné formy fytomasy (vyjma dřevní hmoty), s jakým jsem se v praxi během přípravy předkládané práce seznámil je forma briket, či obdobných výlisků. Za použití drtičů, třídících linek a lisů se fytomasa zpracovává do různých tvarů zabezpečujících spoustu výhod viditelných na první pohled. Pevně určený tvar je například

oproti uhlí předpokladem pro výbornou skladovatelnost a případné úlomky nečiní potíže ani v obývaném objektu. Vnější vrstva má po opuštění lisu tak lesklý, pevný a sklovitý povrch, že při správném skladování na dostatečně dlouhou dobu zabrání nežádoucímu zpětnému stoupání vlhkosti do paliva.

Krásný [26] uvádí, že technologie briketování využívá mechanických a chemických vlastností materiálů, které se použitím vysokotlakého lisování ztuhují do kompaktních tvarů bez přídavku pojiva s využitím pryskyřic obsažených v materiálu. Působením vysokého tlaku a tepla se uvolní z buněčných struktur dřeva lignin a spojí tak jednotlivé částice do kompaktní brikety. Materiály působením tlaku nad mezí pevnosti mění svůj tvar a mechanickým zaklíněním jednotlivých částic vytvářejí kompaktní hmotu. Brikety mají definovaný tvar podle použitého způsobu lisování a tvaru raznice. Pro briketování je vhodná velmi široká paleta materiálů. Omezující podmínkou vlastností materiálu pro zpracování je především vlhkost materiálu, která nesmí přesáhnout 15 hmotnostních procent vody a dále zrnitost materiálu, která nesmí přesáhnout rozměr 15 mm v jednom směru. Realizované zkoušky dokazují, že pro výrobu paliva jsou vhodné jinak nevyužitelné odpady z biomasy, jako jsou truhlářské a pilařské odpady nebo odpady z obilné i řepkové slámy, lnu, bavlny, kukuřice, i sloní trávy a papíru.

Tyto brikety se svou energetickou hodnotou vyrovnávají např. hnědému uhlí. Kromě toho jsou zajímavější z ekologického hlediska. Výhřevnost dřevěných briket je v rozmezí 17-18 MJ/kg, papírových 15 MJ/kg, slámových 16 MJ/kg.

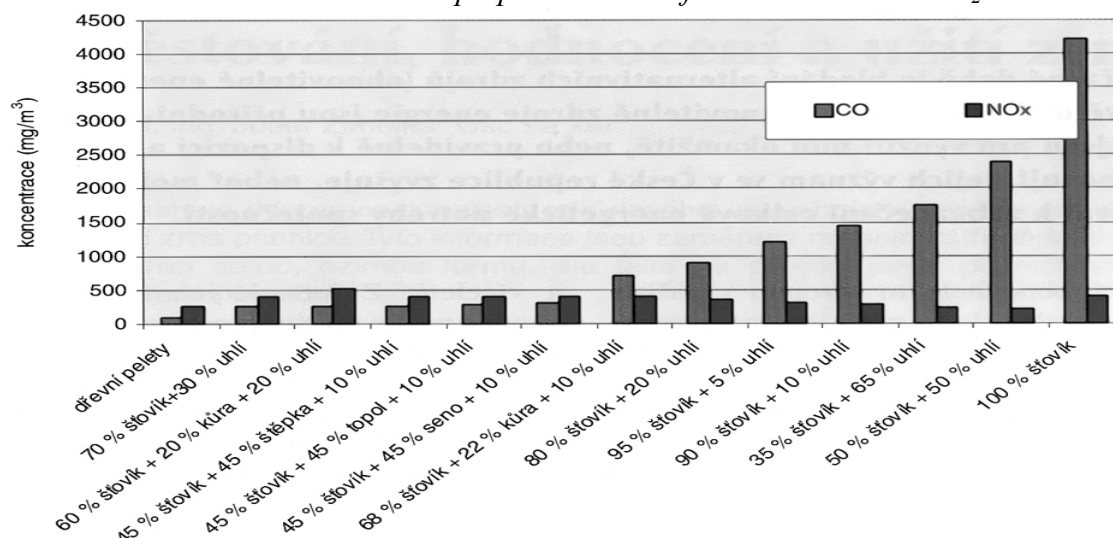
Drs [27] i Dvořák [28] souhlasí s Krásným [26] v tom, že briketování vyřešilo problém likvidace odpadu, který neměl jiné využití a že brikety z fytomasy jsou dobře prodejné výrobky. Rozšíření uživatelů kotlů Verner a Atmos tvoří dobrou odbytovou základnu a briketování umožnilo manipulaci s odpadem (nyní už produktem) před jeho transportem. Krásný [26] uvádí dobu hoření briket zhruba 40 minut, přičemž po dobu spalování se uvolní jen tolik CO₂, kolik po dobu vegetačního období vsřebala biomasa obsažená v nich. Dále uvádí, že při hoření se brikety chovají jako hnědouhelné snad jen s tím rozdílem, že se rychleji rozhořívají a doba hoření je více ovlivnitelná množstvím přiváděného vzduchu. Z těchto důvodů jsou pro majitele pyrolýzních kotlů velmi oblíbeným palivem. Popel, se dá použít jako vynikající hnojivo.

1.2.8 Aspekty kombinace pevných obnovitelných paliv

V této souvislosti považuji za vhodné zmínit překvapující výsledky uváděné Andertovým [29] kolektivem, získané v prvopočátku pouze jako vedlejší efekt, během výzkumného projektu QF4179. Zmíněný kolektiv se specializoval výhradně na problematiku travin a byl schopen průběžně detekovat koncentrace emisí během spalování vzorků fytomasy. Protože se stejně jako já zabývali srovnáváním fytomasy s uhlím, detekovali za tímto účelem koncentrace CO a NO_x ve vzorcích, které byly tvořeny nejen fytomasou, ale i přídavky uhlí v různých poměrech. Velkým překvapením bylo zjištění, že pokud se do fytomasy přidá jen 5% uhlí (viz graf 1), koncentrace CO klesá hned 3,5krát. Vhodnou kombinací různých druhů fytomasy a uhlí se tak kolektivu podařilo snížit koncentraci emisí přepočítané na referenční obsah 11% O₂ zhruba desetinásobně, téměř při stejné výši emisí NO_x. Při 30% zastoupení uhlí se podařilo snížit emise CO dokonce 18krát.

Na vynikajících výsledcích shledávám bohužel závažnou vadu a to, že vyprodukovaný popel se nedá aplikovat jako hnojivo.

Graf 1: Průměrné koncentrace emisí přepočítané na referenční obsah 11% O₂



Zdroj: [29]

Dle Petříkové a kol. [30] je možné vyrábět směsná paliva s uhlím, ve kterých fytomasa kompenzuje nebo snižuje nežádoucí vlastnosti fosilních paliv. Známá je vazba drasla ze slámy se sírou z uhlí, což do značné míry nahrazuje odsířování spalin.

Krásný [26] dodává, že vzhledem k vysoké výhřevnosti je potřeba topit v běžném kotli opatrně, aby nedošlo k jeho destrukci velkým žářem. Andert [29] ale uvádí, že běžný kotel použit nelze díky rozdílnému podílu prchavé hořlaviny. Další nezanedbatelnou výhodou briket je čistá manipulace při jejich skladování i spalování. Jejich válcový tvar umožňuje spalování ve všech druzích kotlů díky dobré sypkosti při manipulaci s nimi. Dosahovaná hustota peletky je běžně 0,9-1,2 g/cm³. K dalším obecným výhodám lze přičíst, že briketovací zařízení zhodnocují spalitelný odpad, pro který není jiné využití, nebo není použitelný pro samostatné spalování a jeho likvidace skládkováním je drahá. Většina soukromých zemědělců vyrábí pevná biopaliva pro vlastní potřebu.

Další formou spalování tuhé fytomasy, kterou jsem viděl v provozu je spalování nelisovaného zrní, které je přiváděno samospádem a dávkováno mechanismem kotle dle okamžité potřeby. K tomuto druhu spalování je dle praktického zjištění vlastníka nejvýhodnější oves. Ačkoli neposkytuje nejvyšší výhřevnost, je tomu tak především díky aktuálně nízké výkupní ceně komodity.

V ČR je poměrně velký potenciál využití biomasy pro získání energie. V současné době je ročně spalováno více než 1600 tun sušiny. Toto množství energie by stačilo pro vytápění více než 300 tisíc průměrných domácností.

Bohužel je však převážná část biomasy spalována ve výrobní sféře, která ji využívá jako výhodné palivo a současně tak snižuje objem dané komodity na trhu. Výraznějšímu rozšíření využití biomasy pro domácnosti brání nedostatek informací, malá dostupnost investic, deformace cen paliv a energií a také nedostatek podpůrných legislativních a ekonomických stimulů.

Spalovací zařízení na biomasu pro vytápění domků a budov reprezentují malá topeniště s tepelným výkonem od pěti do několika set kW. Původní lokální kamna a litinové kotle na spalování tuhých paliv (kusového dřeva) dnes na trhu nahrazují moderní krbové vložky a speciální tzv. „dřevozplyňující“ kotle na kusové dřevo, dřevěné brikety a nejnověji také na dřevní štěpku nebo pelety, přinášející díky možnosti automatického přikládání paliva uživatelům komfort srovnatelný s kotli na zemní plyn. Počet moderních tepelných zařízení na

biomasu je dnes na našem trhu odhadován na několik desítek tisíc a každý rok se o další tisíce až desetitisíce jednotek dále zvětšuje.

Petříková a kol. [30] uvádějí, že kromě výhod energetického využívání fytoomasy je třeba připomenout i její nevýhody. Mezi technické nevýhody fytoomasy patří ve srovnání s fosilními palivy její nižší energetická hustota (obsah energie odvozený na jednotku objemu), což se projevuje nepříznivě v logistice (dopravě a skladování), která se může stát omezujícím a náklady zvyšujícím faktorem u větších fytoenergetických zařízení. Tyto problémy jsou však u místních systémů s biomasou dostupnou v okolí jen minimální.

Biomasu obsahuje velký podíl prchavé hořlaviny a kinetika jejího spalování a další specifické vlastnosti hmoty si žádají speciální konstrukce kotlů, zejména co se týče velikosti, uspořádání a prostorového dimenzování topenišť, přívodů spalných vzduchů a řešení teplosměnných ploch. Tyto kotle jsou dnes technologicko-technicky vyřešené, ale jejich cena je vyšší než u kotlů na fosilní paliva a zejména kotlů plynových.

Nepříznivým jevem fytopaliv je často vyšší obsah vody, zejména u surových materiálů, ovlivňující nejen výkonnost, ale i kinetiku spalování. Mokré palivo má nižší výhřevnost. Problém snižování vlhkosti se řeší volbou optimálního období při sklizni energetických rostlin, sušením při skladování a výběrem vhodné spalovací technologie.

Hlavní současnou nevýhodou energetického využití biomasy je její obecně nedostatečná ekonomická konkurenční schopnost vůči fosilním palivům. Energie z biomasy zatím úspěšně konkuruje v lokálních výtopnách, kde se spalují dřevní zbytky ze dřevozpracujících provozů. Pěstování energetických rostlin, jejich sklizeň a příprava fytopaliva představuje již provozně a investičně náročný řetězec operací a jednotkové náklady jsou ovlivněny výnosem, který v jednotlivých letech může kolísat. I když dnes konečně stát začal podporovat energetické využívání biomasy výkupními cenami, dotacemi zemědělcům a investorům kotelen, mohou nastat případy, že užívání fosilních paliv je z ekonomického hlediska v ČR stále ještě výhodnější. K tomu bude docházet, dokud ceny fosilních paliv nevzrostou nad konkurenceschopnou hranici, jako se to již stalo v případě zemního plynu, a to i s podporou připravované ekologické daňové reformy, která by měla konečně přinést započtení externalit do cen neobnovitelných zdrojů.

1.2.9 Varianty použití

Zatím nejrozšířenějším způsobem energetického využití biomasy je její spalování v kotlích vyrábějících teplou vodu nebo páru.

Daleko dokonalejší využití potenciálu biomasy je dle Váni [30] transformace hořlaviny do plynné formy a následné využití plynu v kogeneračních jednotkách, ať již jde o technologie anaerobní digesce, nebo o pyrolýzní technologie realizované ve zplyňovacích generátorech. Lze očekávat, že energetické využití biomasy bude spojeno s decentralizovanými zdroji elektrického proudu zabezpečujícími vyšší energetickou bezpečnost při haváriích centrálního systému.

Další oblastí uplatnění biomasy jsou motorová biopaliva užívaná v dopravě a k provozu pracovních agregátů. Nejde pouze o klasický metylester řepkového oleje (bionaftu), ale i o bioetanol, biobutanol, biometanol a biovodík, případně zkapalněný bioplyn. Využití biomasy k výrobě motorových biopaliv nám zajistí trvale udržitelnou dopravu i po vyčerpání fosilních zdrojů motorových biopaliv.

Honzík [31] k dané problematice uvádí, že v případě teoretické produkce kapalných biopaliv z energetických plodin lze získat z 1 ha v nejlepším případě tekuté palivo z biomasy o objemu 3325 l odpovídající 3202 l nafty.

Předností biobutanolu (butanol-1 či n-butanol, C_4H_9OH) je, že na rozdíl od biolihu (etanolu, C_2H_5OH), může být přidáván do benzínu ve vyšší koncentraci, až 10 obj. % u

evropských benzinů a 11,5 obj. % u amerických benzinů, do budoucna až 16 obj. %, a to bez modifikace motoru. Má až o 31 % vyšší energetický obsah a podílí se z téměř 95 % na energii biopaliva proti biolihi se 75 %. Podle některých úvah se může přidávat i do diesellového paliva. Palivo s biobutanolem je bezpečnější díky nižší tenzi par než běžné benziny a palivo s biolihem, méně se odpařuje zvláště v letním období. Biobutanol také nepohlcuje vodu jako biolíh, zamrzá až při -89°C a může být bez rizika koroze dopravován stávajícími liniovými potrubními systémy. Jako látka přírodního původu je biobutanol dobře biologicky odbouratelný a nepředstavuje ohrožení půdy ani vody.

Přes pozitivní externalitu pěstování energetických rostlin se plocha energetických plantáží každoročně v ČR zvyšuje jen o několik desítek hektarů a v současné době dosahuje asi 1000 ha. Útlum potravinářské produkce je stále řešen dotačním zatravněním, ačkoliv by tato půda mohla být využívána k pěstování energetické fytomasy. Příčinou může být samolibost politiků a úředníků a jejich odpor ke změnám.

Vládní úředníci a výrobci potravin trpí na poplach, protože důležitá komodita používaná v potravinářství, řepkový olej je v současnosti skupována výrobcem biopaliv. Tím jak roste poptávka zvyšuje se v EU i její cena. Zpracovatelé tvrdí, že zvýšená poptávka po rostlinném oleji zdraží konečné ceny potravin pro spotřebitele. Rostlinný olej je klíčová součást výroby mnoha konzervovaných potravin i krmných směsí pro živočišnou výrobu. Produkce etylalkoholu z obilovin a cukrové řepy čelí podobným obavám také.

Evropská komise v poslední zprávě uvedla „Bude těžké pro EU produkovat tolik řepky aby nabídka pokryla poptávku potravinářského průmyslu a současně poptávku sektoru biopaliv.“ EU stanovila do roku 2010 kvóty pro sektor dopravy 5,75% obsahu biopaliv nicméně nejsou povinné a některé členské státy EU mají své vlastní kvóty. Přední výrobce margarínů britsko-holandský konglomerát Unilever NV vyjádřil znepokojení, že zvýšená výroba etylalkoholu způsobí podle nastavených kvót EU nedostatek rostlinných olejů na trhu.

Při pěstování energetických rostlin jde o jejich argument, že je nutno vyloučit z energetických rostlin nejen rostliny expandující, ale i nepůvodní křížence, ačkoliv při zavádění nových zemědělských plodin na bázi nepůvodních kříženců se v minulosti žádné opatření neprovádělo. Rozvoj pěstování energetických rostlin konkuruje s odbytem fosilních paliv a to zejména se zemním plynem.

V současné době je rozvoj energetického využití biomasy v ČR z větší části legislativou ošetřen a pomocí norem, které jsou náplní této diplomové práce, bude možné dát trhu základní pravidla a poté ho nechat se vyvíjet, či organizovat. To už je ale otázkou zvolené makroekonomie momentálně vládnoucího politického seskupení.

1.2.10 Energetické rostliny

Pro samotnou tvorbu fytomasy se pěstují „energetické rostliny“ a „rychlerostoucí dřeviny“. Tyto skupiny rostlin nejsou nikde přesně specifikovány. Praxe ale ukázala, že do energetických rostlin patří ozdobnice čínská (*Miscanthus sinensis*), která je momentálně nejpopulárnější energetickou rostlinou v sousedním Německu. V ČR je momentálně nejpopulárnější šťovík Uteuša (*Rumex patientia* L. x *Rumex tianschanicus* A. Los). Následují čirok sudánský (*Sorghum bicolor* var. *sudanense*), chrastice rákosovitá (*Phalaris arundinacea* L.), konopí seté (*Cannabis sativa* L.), křídlatky (*Reynoutria*), světlíce barvířská (*Carthamus tinctorius* L.), topinambur hlíznatý (*Helianthus tuberosus* L.), sveřep bezbranný (*Bromus inermis* Leyss.), ovsík vyvýšený (*Arrhenatherum elatius* L.), psineček veliký (*Agrostis gigantea* Roth.), kostřava rákosovitá (*Festuca arundinacea* L. Schreb.), Laskavec/amarant (*Amaranthus*), sida vytrvalá (*Sida hermaphrodita* Rusby) a další.

Druh energetické plodiny je určován mnoha faktory: druhem půd, výrobní oblastí, způsobem využití, možnostmi sklizně a dopravy. Předem se musí porovnat náklady na

pěstování a na výrobu energie. Z bylin jsou zajímavé rostliny produkující cukr, škrob nebo olej. Například brambory, cukrová řepa, slunečnice a zejména řepka (řepkový olej se lze zpracovávat na MEŘO a mazadla). Řepková sláma (dnes se v podmínkách ČR při sklizni pravidelně drtí a následně zaorává) má vyšší výhřevnost 15 - 17,5 GJ/t oproti obilné slámě, u které počítáme s výhřevností 14,0 -14,4 GJ/t.

Z víceletých rostlin je známá křídlatka sachalinská (*Reynoutria sachalinensis* Nakai), která dosahuje vysokých výnosů 30 - 40 t sušiny z hektaru. Velmi diskutovanou energetickou rostlinou je sloní tráva (*Misemina sinensis*). Výhodné je pěstování konopí setého (*Cannabis sativa* L.), neboť nevyžaduje žádné ošetření v průběhu vegetace. V Evropě dosahuje výšky až 4 m a výnosu hmoty 6-15 t suché hmoty z ha. Konopí je jednoletá rostlina, ale na stanovišti vydrží, pokud se vysemení, mnoho let. Základní parametry uvádí tabulka 4.

Tabulka 4: Základní energetické parametry zájmových plodin

plodiny	výhřevnost (MJ/kg)	vlhkost (%H ₂ O)	minimální výnos (t/ha)	běžný výnos (t/ha)	optimální výnos (t/ha)
sláma obilovin	14	15	3	4	5
sláma řepky	13,5	16	4	5	6
rychlerostoucí dřeviny	12	18	8	10	12
traviny	12	18	15	18	20
energetická fytomasa	15	18	15	20	25

Zdroj: [39]

Energetické plodiny lze považovat za nenáročné, ale jak uvádí Petříková a kol. [30], rozhodně by tím neměl vznikat dojem, že se jedná o plodiny bezúdržbové nebo plevelné. Každá plodina potřebuje svou péči, ochranu před chorobami a škůdci, zajištění dostatečného množství přístupných živin, ale i předseťovou úpravu pozemku a správné založení porostu, jinak se dočkáme jen slabé nebo žádné sklizně.

Ne vždy je v okolí farmy či zemědělského družstva vhodná zpracovatelská kapacita a zájem o konkrétní energetické plodiny, proto je důležité předem ověřit zájem o cíleně pěstovanou biomasu v dostatečné blízkosti nebo zajistit odbyt přímo v místě. Obecně se má za to, že využití biomasy by mělo být co nejvíce efektivní, tudíž souběžně s výrobou tepla by měla být vyráběna elektřina, pokud je to technicky možné. Také správná volba plodin a vhodná agrotechnika jsou základem dobré sklizně a tedy i přiměřeného zisku.

Podle Plamínkové [3] však praktické zkušenosti v českém prostředí ukázaly, že i s dotacemi je takováto forma zemědělství perspektivní jen v úzce specifických podmínkách. Energetický gigant E-ON, totiž podle ní, hravě přestavěl některé své kotle s naprosto minimálními investicemi na systémy způsobilé spalovat dřevní štěpku a ostatní zemědělské přebytky, díky tomu inkasuje téměř všechny dotace, kterými se ČR snaží dosáhnout svého závazku, 8% vyrobené energie z obnovitelných zdrojů v roce 2010, vůči Evropské unii. Jeden z vedlejších efektů tohoto upevnění monopolního postavení je i vzrůst ceny dané komodity o 30 až 50% což samozřejmě nepříznivě působí na drobné konkurenční provozy.

Než se zemědělec rozhodne, zda zařadí energetické plodiny do svého osevního postupu, měl by se seznámit s konkrétními plodinami, potenciálem jejich výnosů, požadavky na agrotechnické postupy a příslušnými termíny. Od těchto parametrů se, mimo jiné, odvíjí náklady na pěstování, z čehož se následně odvozují budoucí zisky. Zákonná opatření, které se dotýkají pozitivně využívání biomasy, reprezentuje v současnosti energetický zákon, na jehož základě musí být elektřina z obnovitelného zdroje vykoupěna, a zejména zákon č. 180/2005 Sb., o podpoře výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů, který vstoupil v platnost dne 1. 8. 2005 a který určuje pravidla pro stanovování cen elektřiny z obnovitelných zdrojů. K tomuto zákonu přísluší též prováděcí vyhlášky, mezi nimiž je vyhláška ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví druhy, způsoby využití a parametry biomasy při podpoře výroby

elektriny z biomasy. Tato vyhláška kategorizuje druhy biomasy mimo jiné i podle referenčních nákladů na její získání a je tudíž zřejmé, že podpora formou výkupní ceny elektrické energie bude nastavena pro cíleně pěstované energetické plodiny významně výše než například pro zbytkovou biomasu ze zpracování dřeva. Na tuto vyhlášku navazuje cenové rozhodnutí Energetického regulačního úřadu, který pro stanovené kategorie biomasy vyhláší (poprvé pro rok 2006) rozdílné ceny elektriny. Výkupní cena elektriny je také rozdílná podle druhu technologie - zda se jedná o zcela novou technologii, rekonstrukci zdroje, či jiné alternativy.

Cílená podpora využití tepla z obnovitelných zdrojů byla ve výše uvedeném zákoně původně zakotvena, nicméně v průběhu schvalovacího procesu byla vyřazena. Ani na úrovni celé EU není prozatím využití tepla z obnovitelných zdrojů, zejména biomasy uceleně legislativně řešeno. Pro každého zájemce o vstup na trh s teplem, či elektrickou energií získanou pěstováním energetických plodin ovšem platí, že při volbě energetických plodin k pěstování je ale vždy nutno respektovat zákon č. 114/1992 Sb. o ochraně přírody a krajiny (cizí rostliny a dřeviny).

2. Metodika, hypotézy

2.1 Spalné teplo fytomasy

Jak uvádí Beranovského kolektiv [39], suchá fytomasa je velmi složité palivo, protože podíl částí zplyňovaných při spalování je velmi vysoký. Vzniklé plyny mají různé spalovací teploty, proto se stává, že hoří jenom část paliva, zejména při pálení fytomasy v kotlích na uhlí.

Vyšší účinnosti lze dosáhnout působením vysokých teplot, které z takového paliva uvolní hořlavé plynné složky, takzvaný dřevoplyn. Jestliže je přítomen vzduch, dojde k hoření, neboli prostému spalování. Pokud jde o zahřívání bez přístupu vzduchu, odvádí se vzniklý dřevoplyn do spalovacího prostoru, kde se spaluje obdobně jako jiná plynná paliva. Část vzniklého tepla lze využít ke zplyňování další fytomasy. Výhodou je snadná regulace výkonu, nižší emise a vyšší účinnost.

Spalné teplo fytomasy je srovnatelné s hnědým uhlím, avšak klíčovým parametrem je vlhkost. Při spalování lisované fytomasy se snažíme docílit relativní vlhkosti od 15 do 25%. Při vlhkosti nižší má hoření explozivní charakter a mnoho energie uniká s kouřovými plyny. Při vyšší vlhkosti se naopak mnoho energie spotřebuje na vypařování vody a spalování je nedokonalé. Efektivnější řešení nabízí fermentace roztoků cukrů (kterou je možno vyprodukovat bioetanol) či výroba bioplynu. Tyto technologie ale nejsou hlavní náplní předkládané práce.

Spalné teplo (entalpie postaru enthalpie, neboli také latentní teplo) je fyzikální veličina označovaná písmenem H , dle normy ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) prozatímne písmenem Q , měřená v joulech (dále jen J) na kilogram (dále jen kg), která vyjadřuje tepelnou energii uloženou v jednotkovém množství látky (dále jen J/kg). Na její hodnotě se podílí hlavně C a H_2 . Chemicky je pojata jako celkové množství tepla, které se vyvine při dokonalém shoření paliva na CO_2 , SO_2 , N_2 a H_2O , přičemž zplodiny hoření jsou při tom ochlazený na výchozí teplotu paliva. Fyzikálně je definována vztahem:

$$H = U + pV,$$

kde:

U = vnitřní energie soustavy

p = tlak

V = objem.

Stanovuje se na dohodnutý (standardní) stav $0,01^\circ K$, $101,325$ kPa (tehdy je látka nejstálější). Při zjišťování spalného tepla fytomasy pro požadavky ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) se zvážený podíl analytického vzorku tuhého fytopaliva spálí v kyslíku za vysokého tlaku v kalorimetrické tlakové nádobě za předepsaných podmínek.

Efektivní tepelná kapacita kalorimetru (*effective heat capacity of the calorimeter*, množství energie potřebné ke změně teploty kalorimetru o jednotku) se stanoví kalibračními zkouškami spálením certifikované kyseliny benzoové za identických podmínek, které jsou uvedeny v certifikátu kalorimetru. Opravený teplotní vzestup (*corrected temperature rise*, změna teploty v kalorimetru způsobená výhradně reakcemi probíhajícími v tlakové nádobě při spalování, celkový teplotní vzestup opravený na vliv výměny tepla, výkon míchadla, atd.) se získá z pozorování teploty před, během a po dokončení spalovací reakce.

Doba trvání a četnost pozorování teploty závisí na typu použitého kalorimetru. Na začátku se do tlakové nádoby přidá voda, aby zní před spálením vznikly nasycené vodní páry, tak, aby bylo možno považovat celkovou vodu vzniklou z vodíku a vlhkosti ve vzorku jako

vodu v kapalném stavu. Pro podmínky normy se změna energie pro celkovou reakci v tlakové nádobě uvádí jako efektivní tepelná kapacita (dále jen ε) násobená opraveným teplotním vzestupem (dále jen θ)

$$Q = \varepsilon \theta - \text{pomocné příspěvky.}$$

Přičemž ε se musí pro kalorimetr stanovovat minimálně jednou za 6 měsíců a bývá obvykle konstanta. V případech, kdy se ε s teplotou mění (směrodatná odchylka kontrolních měření nad 0,2%), přestává být konstantou, ale funkcí pozorovaného teplotního vzestupu. Výpočet se tak komplikuje, ale norma ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) má matematický aparát i pro tuto situaci. Výsledky se proloží s přímkou lineární regrese s Δt jako nezávislou proměnnou a dalšími předepsanými postupy se kompenzuje odhadnuté kolísání.

θ je pro izoperibolické kalorimetry a kalorimetry se statickým pláštěm *pozorovaný teplotní vzestup* (rozdíl mezi teplotou na konci hlavního úseku (dále jen t_f) a spalovací teplotou (dále jen t_i)) opravený o únik tepla Δt_{ex} .

$$\theta = (t_f - t_i) - \Delta t_{ex}$$

ten je vypočítávaný nejčastěji následující Regnault-Pfaundlerovou metodou,

$$\Delta t_{ex} = (\tau_f - \tau_i) \times g_f \frac{g_i - g_f}{t_{mf} - t_{mi}} \times \left[n \times t_{mf} - \frac{t_i + t_f}{2} - \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k \right]$$

kde:

- g je rychlost časové změny v počátečním (hodnoceném) úseku, v K/min;
- g_f rychlost časové změny v konečném (hodnoceném) úseku, v K/min;
- t_{mi} průměrná teplota v počátečním úseku, °C;
- t_{mf} průměrná teplota v konečném úseku, °C;
- t_i teplota na začátku hlavního úseku (doba zapálení), v °C
- t_f teplota na konci hlavního úseku, v °C
- t_k jsou postupné odečty teploty, ve °C, odečítané po jednominutových intervalech
- τ_i čas na začátku hlavního úseku (doba zapálení), v min;
- τ_f čas na konci hlavního úseku, v min;
- n počet jednominutových intervalů hlavního úseku.

Norma dále dává možnost počítat Δt_{ex} jinou metodou, než uvedenou Regnault-Pfaundlerovou. Povoluje se i Dickinsonova extrapoláční metoda dle vzorce

$$\Delta t_{ex} = g_i(\tau_x - \tau_i) + g_f(\tau_f - \tau_x)$$

kde:

τ_x = čas, kdy změna teploty ($t_x - t_i$) je 0,6 násobek pozorovaného teplotního vzestupu ($t_f - t_i$), v minutách

g_i a g_f = rychlost časové změny při τ_i a respektive τ_f , v K/min. Jsou vypočítány jako pro Regnault-Pfaundlerovu metodu.

Pro adiabatické kalorimetry je výměna tepla definitivně zanedbávána a *opravený teplotní vzestup* je ve skutečnosti neopravený a zůstává ve tvaru

$$\theta = (t_f - t_i).$$

Jak jsem dříve ve vzorci

$$Q = \varepsilon \theta - \text{pomocné příspěvky}$$

uvedl, na rozdíl od teorie, je pro maximální přesnost při reálném měření třeba odečítat příspěvky energie od normovaného zapalovacího drátu či nitě nebo dalších normou povolených pomocných reakcí. Tato situace nastává u fytopaliv často, protože na jejich rozhoření se musí téměř vždy použít pomocná certifikovaná spalovací látka, jejíž příspěvek je obvykle největším doplňkovým množstvím a musí být zpětně započteno. Tento postup celkový výpočet značně komplikuje, osobně doporučuji na všechny testované vzorky použít stejné množství stejného podpalovacího prostředku, i když není u některých vzorků (obzvláště těch s nízkým podílem vody) zapotřebí.

Při kalibraci kalorimetru se spalné teplo vypočítá z opraveného teplotního vzestupu teploty a efektivní tepelné kapacity kalorimetru, s ohledem na podíly vytvořené z energie při zapálení, spálení zapalovacího(ích) prostředku(ů) a tepelných vlivů ze strany takových reakcí jako je vznik kyseliny dusičné. Dále se provádí oprava k započtení rozdílu v energii mezi roztokem kyseliny sirové vzniklé při reakci v tlakové nádobě a plynným oxidem siřičitým, jako požadovaným reakčním produktem síry v biopalivu. Odpovídající energetický vliv mezi roztokem kyseliny chlorovodíkové a plynou kyselinou chlorovodíkovou může být zanedbán z důvodů obvykle nízkého obsahu chlóru ve většině biopaliv.

Pro ověření zde považuji důležité odkázat čtenáře na normu ČSN P CEN/TS 15105, která se mimo jiné zabývá právě metodou stanovení obsahu chloridů.

Pokud jde o samotný kalorimetr použitelný k provedení měření spalného tepla, odkazují na přílohu C normy ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214), jejíž parametry musí splňovat. Stejně tak ostatní přístroje používané k měření musí splňovat samotnou normu ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) a odkazující normy: CEN/TS 15234 Solid biofuels - Fuel quality assurance, CEN/TS 14774-1 Solid Biofuels - Methods for the determination of moisture content - Oven dry method -Part 1: Total moisture - Reference method, CEN/TS 14774-2 Solid Biofuels - Methods for the determination of moisture content - Oven dry method -Part 2: Total moisture - Simplified procedure, CEN/TS 14774-3 Solid Biofuels - Methods for the determination of moisture content - Oven dry method -Part 3: Moisture in general analysis sample, CEN/TS 14780 Solid Biofuels - Methods for sample preparation, CEN/TS 15296 Solid biofuels - Calculation of analyses to different bases, CEN/TC 15289 Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine, EN ISO 10304-1:1995 Water quality- Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions - Part 1: Method for water with low contamination (ISO 10304-1:1992), ISO 651:1975 Solid-stem calorimeter thermometers, ISO 652:1975 Enclosed-scale calorimeter thermometers, přičemž teploměry musí odpovídat ISO 651, ISO 652, ISO 1770 a ISO 1771.

Norma ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) dále uvádí, že vzorek biopaliva použitý pro stanovení spalného tepla a výhřevnosti musí být analytický vzorek pro obecný rozbor (namletý, aby prošel zkušebním sítem s otvory 1,0 mm), připravený podle postupu uvedeného v CEN/TS 14780, Tuhá biopaliva - Metody přípravy vzorku. Síto s otvory menšími než 1,0 mm (0,5 mm nebo 0,25 mm) by mohlo být pro mnohá biopaliva pro zajištění potřebné opakovatelnosti a dokonalého spálení nezbytné.

Kvůli nízké hustotě tuhých biopaliv se musí biopaliva testovat ve formě pelet. Peleta o hmotnosti $(1 \pm 0,1)$ g se stlačí vhodnou silou tak, aby se vytvořil celistvý, nerozbitný zkušební

kousek. Alternativně se zkouška může provést v práškové formě, uzavřené ve spalovacím váčku nebo kapsli.

Vzorek se musí dobře promístit a uvést do odpovídající rovnováhy se vzdušnou vlhkostí v laboratoři. Obsah vody se musí stanovit buď současně s vážením vzorků pro stanovení spalného tepla a výhřevnosti, nebo se vzorek musí nechat v malé, řádně uzavřené nádobě, dokud se neprovede analýza obsahu vody, aby se umožnily vhodné opravy obsahu vody v analytickém vzorku.

Stanovení obsahu vody v analytickém vzorku se musí provést metodou popsanou v CEN/TS 14774-3, Tuhá biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 3: Obsah vody v analytickém zkušebním vzorku.

ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) vycházející z CEN/TS 14918:2005 uvádí v odvolání na související, dosud nezavedené CEN/TS 15234, CEN/TS 15296, CEN/TS 15289, ISO 651:1975, ISO 652:1975, ISO 1770:1981 a ISO 1771:1981 i již zavedené normy, že kalorimetrické stanovení sestává ze dvou oddělených zkoušek, spalování kalibrační látky (kyseliny benzoové) a spalování biopaliva, obojího za stejných určených podmínek. Kalorimetrický postup je pro oba typy zkoušek v podstatě stejný.

Standardní spalné teplo je teplo, při kterém se spálí 1 mol látky v nadbytku kyslíku dle rovnice

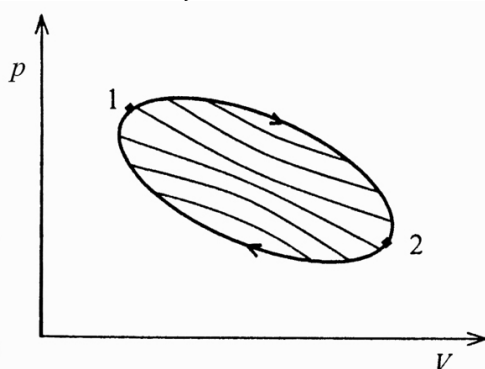
$$\Delta H_{298}^0 = \sum(\Delta H_{sp}^0)_{reakt.} - \sum(\Delta H_{sp}^0)_{prod.}$$

Spalné teplo lze na rozdíl od slučovacího tepla (měřitelné pouze výpočtem) přímo měřit. Standardní slučovací teplo je záporným doplňkem spalného tepla, při kterém vzniká 1 mol látky přímo z prvků, přičemž reakční látky musí být ve standardním stavu. Rovnice je

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(\Delta H_{sl}^0)_{prod.} - \sum(\Delta H_{sl}^0)_{reakt.}$$

To, že hodnota reakčního tepla přímé nebo protisměrné reakce je stejná, je důsledkem Laplaceova-Lavoisierova zákona. Dle uvedených rovnic se však mění hodnota jeho znaménka. Pro detailní uvedení do problematiky možno doplnit veličinu entropie. Je to čtvrtý důsledek plynoucí z Carnotova [40] cyklu. Cvachovec [41], za předpokladu, že T je teplota a Q teplo, vysvětluje, že úvahu lze zobecnit.

Obrázek 1: Čtvrtý důsledek Carnotova cyklu (p =tlak, V =objem)



Zdroj: [41]

Nahradíme libovolný cyklus množinou i Carnotových cyklů (viz obrázek 1). Pak dvoučlenný součet přejde v i -členný součet

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

kde znaménko rovnosti platí pro vratný cyklus a znaménko < pro nevratný cyklus. Odtud opět plyne, že při cyklickém ději musí být nutně některá z dodaných tepel záporná, tj. tepelný stroj odevzdá část tepla do okolí. V limitě přejde

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

v křivkový integrál vzatý po uzavřené křivce

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Také tento vztah můžeme považovat za jednu z ekvivalentních formulací II. termodynamického zákona. Výraz

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

vypočítaný po vratné cestě definuje přírůstek veličiny S, *entropie*. Entropie nezávisí při vratném ději na cestě (stavech), kterými soustava prochází, ale jen na počátečním (1) a konečném (2) stavu, protože jinak by

$$\oint \frac{\delta Q}{T}$$

po uzavřené cestě nebyl nulový. Výraz

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

je pak úplný diferenciál entropie a definuje, že jednotka entropie je JK⁻¹.

Pro potřeby ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) spalné teplo udává energii (reakční teplo) odpovídající úplnému spálení sloučeniny nebo prvku v kyslíku.

Tato tepla jsou nejnáze měřitelná u organických sloučenin, které se dokonale spalují na oxid uhličitý a vodu, eventuálně další oxidy. Aby bylo možno spalné teplo navzájem srovnávat a tabelovat, je třeba standardizovat podmínky, volí se standardní teplota a tlak, jak již bylo výše uvedeno. Takto vymezené spalné teplo, vztažené na jednotkové látkové množství uvažované sloučeniny, se nazývá standardní spalné teplo.

Metodu stanovení spalného tepla a výhřevnosti řeší předběžná česká technická norma ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) schválená pro přechodné použití, která je pouze českou verzí technické specifikace CEN/TS 14918:2005. Tento dokument popisuje metodu stanovení spalného tepla tuhého biopaliva při konstantním objemu a referenční teplotě 25°C v kalorimetrické tlakové nádobě, která je předtím kalibrována spálením kyseliny benzoové. Získaným výsledkem je spalné teplo analyzovaného vzorku při konstantním objemu s celkovou vodou ze zplodin hoření v kapalném stavu.

Pro účely této technické specifikace se v ČSN P CEN/TS 14918 (83 8214) používají následující termíny a definice:

Spalné teplo při konstantním objemu (*gross calorific value at constant volume*)
absolutní hodnota specifické energie spalování, v joulech na jednotku hmotnosti tuhého biopaliva spáleného v kyslíku v kalorimetrické tlakové nádobě za určených podmínek. Předpokládá se, že zplodiny sestávají z plynného kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a oxidu síry, vody v kapalném stavu (v rovnováze s parou), nasycené oxidem uhličitým za reakčních podmínek v tlakové nádobě a popela v tuhém stavu, vše při referenční teplotě

Výhřevnost při konstantním objemu (*net calorific value at constant volume*)
absolutní hodnota specifické energie spalování, v joulech na jednotku hmotnosti biopaliva spáleného v kyslíku při konstantním objemu a za podmínek, kdy celková voda z reakčních zplodin zůstává jako vodní pára (v hypotetickém stavu při 0,1 MPa), ostatní zplodiny jsou stejné jako u spalného tepla, vše při referenční teplotě.

Výhřevnost při konstantním tlaku (*net calorific value at constant pressure*)
absolutní hodnota specifického tepla (enthalpie) spalování, v joulech na jednotku hmotnosti biopaliva spáleného v kyslíku při konstantním tlaku a za podmínek, kdy celková voda z reakčních zplodin zůstává jako vodní pára (při 0,1 MPa), ostatní zplodiny jsou stejné jako u spalného tepla, vše při referenční teplotě.

Referenční teplota (*reference temperature*)
jako referenční teplota pro spalné teplo a výhřevnost byla převzata mezinárodní referenční teplota pro termochemii 25 °C.

Efektivní tepelná kapacita kalorimetru (*effective heat capacity of the calorimeter*)
množství energie potřebné ke změně teploty kalorimetru o jednotku.

Opravený teplotní vzestup (*corrected temperature rise*)
změna teploty v kalorimetru způsobená výhradně reakcemi probíhajícími v tlakové nádobě při spalování. Je to celkový pozorovaný teplotní vzestup opravený na vliv výměny tepla, výkon míchadla, atd.

Zkouška sestává z provedení kvantitativní spalovací reakce (v tlakové nádobě s kyslíkem za vysokého tlaku) na definované produkty spalování a ze změřením změny teploty způsobené celkovým průběhem reakce v tlakové nádobě.

Měření teploty požadované pro vyhodnocení opraveného teplotního vzestupu se provádějí během počátečního úseku, hlavního (reakční) úseku, a konečného úseku. Pro kalorimetr adiabatického typu je nutné, aby počáteční a konečný úsek zpravidla byly pouze tak dlouhé, jak je nezbytné pro dosažení počáteční (zapalovací) a konečné teploty. Pro izotermický plášť a kalorimetr se statickým pláštěm slouží počáteční a konečné úseky ke zjištění vlastností výměny tepla kalorimetru požadovaných k umožnění příslušné opravy na výměnu tepla mezi kalorimetrem a termostatem během hlavního úseku, když probíhá spalování. Počáteční a konečný úsek potom musí být delší.

Výkon míchání se musí udržovat konstantní po celou dobu zkoušky, což vyžaduje konstantní rychlost míchání. Nadměrná rychlost míchání způsobuje nežádoucí vzestup výkonu míchání s následnými obtížemi při udržování konstantního míchání. Kolísání rychlosti míchadla pravděpodobně způsobí významné krátkodobé změny ve výkonu míchání. Během spalování bude mít vrchní část tlakové nádoby zjevně vyšší teplotu než ostatní části tlakové nádoby, a je proto důležité nad ní mít dostatek dobře promíchané vody, aby se během rychlého úseku vzestupu teploty ve vodě kalorimetru udržovaly přiměřeně malé teplotní gradienty. Pro aneroidní systémy (tlakoměrné ústrojí na principu kovové deformace) se udává

konkrétní provedení, v jakém rozsahu mohou vznikat místní přehřátí. Určitá biopaliva mohou vždy shořet neúplně; jedná se o „explodující“ biopaliva a/nebo biopaliva zanechávající zbytky, které obsahují významná množství nespáleného vzorku nebo sazí. Přidáním známých množství pomocných látek (např. kyseliny benzoové, n-dodekanu nebo parafinického oleje), použitím vaků nebo kapslí nebo bavlněné zapalovací nitě nebo vypuštěním destilované vody z tlakové nádoby nebo použitím nižšího tlaku při plnění kyslíkem se může ve většině případů dosáhnout čistého spalování.

Pomocná látka musí být chemicky stálá, mít známé složení a čistotu, nízký tlak par a správně zjištěnou energii spalování. Energie spalování by měla být známa v rozmezí 0,10 % pro jednotlivou použitou látku. Použité množství by mělo být omezeno na minimální množství požadované pro dosažení úplného spálení vzorku. Optimální poměr vzorku k pomocné látce závisí na vlastnostech paliva a je nutno, aby byl stanoven zkouškou.

Hmotnost pomocné látky se musí stanovit co nejpřesněji, tak aby její podíl mohl být správně započítán. To je důležité zvláště, když se používá uhlovodíkový olej, protože jeho měrná energie spalování je významně vyšší než měrná energie biopaliva.

Jakmile kalorimetr dosáhl podmínek ustáleného stavu, začne se odečítat teplota s přesností na 0,001 K nebo lepší. Odčty teploty po jednodominutových intervalech obvykle stačí k určení rychlosti časové změny teploty v počátečním úseku zkoušky nebo k řízení vlastní funkce adiabatického systému. Když se pro měření teploty používá skleněný rtuťový teploměr, tak se před každým odčtem lehce po dobu asi 10 s na teploměr poklepává, aby se zamezilo paralaxním chybám (záležitost optiky pozorovatele).

Na konci počátečního úseku, když bylo dosaženo počáteční teploty t_h se začne spalování zapálením zapalovacího prostředku. Spínač se tiskne pouze tak dlouho, dokud se zapalovací prostředek nezapálí. Obvykle se proud automaticky přerušuje, když začne zapalovací drát hořet nebo se částečně roztaví. Jestliže se odpor zapalovacího obvodu spalovací tlakové nádoby udržuje na své normální nízké hodnotě, pak elektrická energie potřebná k iniciaci reakce je tak malá, že není nutno ji měřit a zvláště ji vykazovat.

Na konci konečného úseku, po ukončení všech požadovaných odečtu teplot, se vyjme tlaková nádoba z kalorimetru, pomalu se uvolní tlak (podle pokynů výrobce) a tlaková nádoba se rozebere. Pečlivě se zkontroluje vnitřní část tlakové nádoby, kelímku a jakékoliv tuhé zbytky z hlediska signálů nedokonalého spalování. Zkouška se vyřadí, pokud vzorek neshoří nebo pokud jsou viditelné jakékoliv usazeniny sazí. Odstraní se a změní jakékoliv nezreagované kousky zapalovacího drátu.

Dalším projevem nedokonalého spalování je přítomnost oxidu uhelnatého v plynu tlakové nádoby. Pomalé uvolňování plynu vhodnou detekční trubicí odhalí jakoukoliv přítomnost oxidu uhelnatého a indikuje jeho koncentraci. 0,1 ml/l oxidu uhelnatého ve spalinách z 300 ml tlakové nádoby odpovídá chybě okolo 10 J.

Obsah tlakové nádoby se kvantitativně vypláchne do kádinky destilovanou vodou. Je nutno se ujistit, že je také umyta spodní strana horní části tlakové nádoby, elektrody a vnější strana kelímku.

V případě kalibračních zkoušek se stanoví vytvořená kyselina dusičná ze spojeného výplachu tlakové nádoby, buď iontovou chromatografií (jako dusičnany), jak je popsáno v EN ISO 10304-1, nebo se spojené výplachy naředí na asi 50 ml a analyzují se na obsah kyseliny dusičné, např. titrací roztokem hydroxidu sodného na pH asi 5,5 nebo použitím odstíněného roztoku methylovaného jako indikátoru.

Jsou-li opravy na „síru“ a/nebo kyselinu dusičnou založeny na skutečných množstvích vzniklých při reakci v tlakové nádobě, pak se výplachy z tlakové nádoby ze spalování paliv analyzují, pokud obsah síry v biopalivu a oprava na kyselinu dusičnou jsou známy, poté je možné analýzu konečné kapaliny z tlakové nádoby zanedbat.

a) Stanoví se vytvořená kyselina dusičná a kyselina sírová (jako dusičnan a resp. jako síran) iontovou chromatografií podle EN ISO 10304-1.

b) Spojené výplachy z tlakové nádoby se naředí asi na 100 ml. Výplachy se povaří, aby se vypudil oxid uhličitý a roztok se titruje roztokem hydroxidu barnatého, zatímco je stále horký, za použití fenolftaleinového roztoku jako indikátoru. Přidá se 20,0 ml roztoku uhličitanu sodného, horký roztok se přefiltruje a sraženina se promyje destilovanou vodou. Potom se ochladí, filtrát se titruje roztokem kyseliny chlorovodíkové za použití odstíněného roztoku methylooranže jako indikátoru, přičemž se zanedbá změna barvy fenolftaleinu.

c) Pokud je znám obsah síry v biopalivu, může se vroucí výplach z tlakové nádoby titrovat, zatímco je stále horký, zjednodušenou metodou za použití roztoku hydroxidu sodného a fenolftaleinu jako indikátoru.

2.2 Výhřevnost fytohmoty

Výhřevnost je další fyzikální vlastnost fytohmoty, která má asi nejbližší k ekonomické podstatě spalovacího procesu. Je to vlastnost, která udává, kolik (následně zpeněžitelné) energie se uvolní při úplném spálení 1 kg paliva. Měrná jednotka je tedy poměr energie k hmotnosti (J/kg). Protože tato jednotka je poměrně malá, v oblasti SRF se používají násobky v řádech milionů (MJ/kg).

Pro SRF obecně platí, že obsah pryskyřice výhřevnost zvyšuje, naopak obsah vody výhřevnost snižuje. Oproti spalnému teplu není v hodnotě zahrnuto skupenské teplo páry, obsažené ve spalinách. Takovéto teplo je totiž nevyužitelné a uniká formou horké páry se spalinami. Výhřevnost je definována jako množství tepla, které se uvolní spálením bezvodého vzorku paliva, vztažené na jednotku hmotnosti nebo objemu.

Zvýšením obsahu hořlaviny vysušením paliva se dle Noskiewiče [85, 86] zvýší ve stejném poměru jeho výhřevnost.

Hodnota výhřevnosti se dá stanovit přímo laboratorně. Protože bezvodý vzorek paliva je v problematice SRF poměrně problematické opatřit, aplikuje se za tímto účelem Dulongův vzorec:

$$Q = 33,91 C + 121,42 H_2 - 15,18 O_2 + 10,47 S - 2,45 W$$

kde:

Q = hodnota výhřevnosti (MJ/kg)

C = hmotnostní % uhlíku v sušině

H₂ = hmotnostní % vodíku v sušině

O₂ = hmotnostní % kyslíku v sušině

S = hmotnostní % síry v sušině

W = vlhkost paliva

2.3 Spaliny

Jestliže předchozí kapitola měla blízko k ekonomice SRF, kapitola spalin je nejkontroverznějším tématem ohledně ekologie spalování SRF. Je sice pravda, že se při spalování uvolní pouze tolik CO₂, kolik ho daná fytohmota za dobu svého života sama spotřebovala a zbytečně se tak nepřispívá ke globálnímu rozkolísávání klimatu, ale mnoho ekologů přehlíží další náležitosti, které jim v této problematice „nehrají do karet“.

Produkty hoření označované souhrnně spaliny můžeme poměrně přesně odhadnout dle Noskiewiče [85, 86] výpočtem:

$$V_{sp} = K_3 Q + K_4$$

$$CO_2 = 100 (1,867 C) / V_{sp}$$

$$SO_2 = 100 (0,7 S) / V_{sp}$$

$$N_2 = 100 (0,8 N_2 + 0,79(K_1 Q + K_2)) / V_{sp}$$

$$H_2O = 11,1 H_2 + 1,244 W$$

$$O_2 = 100 (CO_2 + SO_2 + N_2 + H_2O)$$

kde:

V_{sp} = objem spalin (m^3/kg) = $K_3 Q + K_4$

$K_1 = 0,2417$ (konstanta prvního typu pro pevná paliva)

$K_2 = 0,5$ (konstanta druhého typu pro pevná paliva)

$K_3 = 0,2269$ (konstanta třetího typu pro pevná paliva)

$K_4 = 1,375$ (konstanta čtvrtého typu pro pevná paliva)

Q = hodnota výhřevnosti (MJ)

W = vlhkost.

Z pohledu sledování kvality spalování a tvorby škodlivin jsou výše uvedené látky nejvíce sledované. Tato skutečnost je dána hlavně historickým vývojem. Některé ze znečišťujících látek, které člověk nyní považuje za škodliviny, v nedávné minulosti považoval za neškodné látky (azbest), nebo je vůbec neznal (polychlorované dibenzodioxiny dále jen PCDD, dibenzofurany dále jen PCDF, polychlorované bifenyly dále jen PCB).

S rostoucí úrovní techniky je možné stanovovat přítomnost ostatních škodlivých látek i ve velmi nízkých koncentracích. Jako další parametr by se dle mého názoru měla brát i jejich míra toxicity. Z hlediska chemického složení je Noskievič [85, 86] třídí dle přílohy 1 a 2.

Noskievič [85, 86] dále uvádí, že každý spalovací proces, při kterém je palivo spalováno za přítomnosti vzduchu, jako okysličovadla, produkuje jisté množství látek, které jsou považovány za škodliviny. Ty jsou pak ve větším, nebo menším množství obsažené ve spalinách, vypouštěných do ovzduší.

Podstatnými přítomnými složkami spalin jsou sloučeniny dusíku (ze spalovacího vzduchu), oxid uhličitý (konečný produkt hoření uhlíku), vodní pára (voda z paliva a ze spalovacího vzduchu a voda vzniklá spálením vodíku z paliva) a při spalování nevyužitý vzdušný kyslík. Všechny další složky se ve spalinách vyskytují ve výrazně menším množství a mnohé z nich jsou označovány jako škodliviny.

Všeobecný zájem omezit produkci škodlivin a jejich emise do ovzduší vedl k legislativnímu opatření, realizovanému zákonem o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami, který definuje škodliviny a stanovuje jejich přípustné emisní koncentrace ve spalinách. Spalování paliv pro jejich energetické využití je tímto zákonem znevýhodněno tím, že je předepsán pouze omezený počet sledovaných škodlivin: oxid uhelnatý (CO), oxid siřičitý (SO₂), oxidy dusíku (NO_x) a tuhé znečišťující látky (dále jen TZL).

2.3.1 Tuhé znečišťující látky

TZL v proudících spalinách jsou definovány jako částice tuhého skupenství jakéhokoliv tvaru, struktury a hustoty rozptýlené v plynné fázi. TZL obsažené v emisích

mohou pocházet pouze z látek vstupujících do spalovacího procesu. To je především palivo (nedokonale spálená hořlavina, popelovina, produkty tepelného rozkladu paliva jako saze apod.), spalovací vzduch (tuhé příměsi) a části samotného spalovacího zařízení. Důležitým parametrem TZL je velikost jednotlivé částice, která je základním údajem pro stanovení granulometrického složení prachu.

Prach se skládá z částic různých velikostí. Vyjadřuje se poměrné zastoupení jednotlivých velikostí v souboru obvykle zbytkovou charakteristikou. V některých případech se jako charakteristický parametr používá rychlost pádu částice.

Popelovina obsahuje stopové prvky - těžké kovy, které se při spalování distribuují v emisích s popílkem do ovzduší nebo do tuhých zbytků po spalování (škvára, popel). TZL mohou být také ve formě aerosolů. Charakteristickým rysem prašných aerosolů emitovaných ze spalovacích procesů je heterogenita struktur částic. Hrubé částice o rozměrech $10\ \mu\text{m} \div 100\ \mu\text{m}$ jsou tvořeny částicemi tuhých pyrolyzních zbytků a minerálních látek zbylých po spálení. Složitými fyzikálně-chemickými procesy probíhajícími na povrchu a v okolí hořících částic uhlí vznikají ultrajemné částice, které nesedimentují za určitých podmínek po celé týdny nebo dokonce měsíce a jsou zpravidla značně obohaceny těžkými kovy. Mezi stopové prvky provázející spalování uhlí dle Noskovieče [85, 86] patří: Ba, Be, Pb, Zn, Cr, Ni, Cd, As, Co, Sr, V, Cu, Mo, Tl a Se. Tyto prvky se po spadu dostávají do půdy a narušují půdní ekosystém. Následně mohou být přes rostlinnou produkci a býložravce detekovány až na vrcholu potravinového řetězce.

2.3.2 Oxidy síry

Oxidy síry vznikají při spalování uhlí oxidací síry obsažené v palivu. Oxidace síry je exotermická reakce, a proto je síra považována za součást hořlaviny. Nad energetickým přínosem výrazně převažuje negativní dopad oxidů síry na životní prostředí.

Některá uhlí obsahují více než 5 % síry (severočeská uhlí 1 – 4 % S, ostravská uhlí 0,7 % S). Síru obsaženou v palivu ve formě řady sloučenin lze rozdělit na část spalitelnou a část nespalitelnou. Nespalitelná část sloučenin síry je obsažena v tuhých zbytcích po spálení ve formě síranů.

Hlavním produktem oxidace síry obsažené v palivu je oxid siřičitý (SO_2) a částečně (1 % \div 2 %) i oxid sírový (SO_3), jehož množství závisí na obsahu siřných látek v palivu a způsobu spalování. Při špatném seřízení spalovacího procesu může ze siřných komponentů v palivu vznikat ve spalinách sirovodík (H_2S) a to především za redukčních podmínek (nedostatek O_2). Rychlost oxidace SO_2 na SO_3 závisí na povětrnostních podmínkách - teplota, sluneční svit, přítomnost katalyzátorů. SO_3 je okamžitě hydratován vzdušnou vlhkostí na aerosol H_2SO_4 . H_2SO_4 reaguje s alkalickými prachovými částicemi za vzniku síranů. Je – li v ovzduší nedostatek částic, dostává se H_2SO_4 do srážkových vod, které okyselí na $\text{pH} < 4$. Takto vznikají kyselé deště – uvolňují z půdy Cu, Pb, Cd a poškozují půdní mikroorganismy a vodu.

Při spalování se vždy část spalitelné síry váže na popelovinu a u uhlí, které má vyšší obsah alkálií se takto může vázat 10 % \div 20 % vzniklého SO_2 . Stupeň zachycení síry na škváru lze ovlivnit vhodným vedením spalovacího procesu. Záleží na poměru obsahu alkálií v popelovině ku obsahu síry v palivu. „Ekouhli“, které se dováželo z Ruska, mělo velký obsah vápníku (cca 50 hmotnostních % v popelu). SO_2 způsobuje poškození dýchacích cest, zvýšení akutního a chronického astma, bronchitidy, rozedmy plic. Již malé koncentrace SO_2 způsobují hynutí lišejníků a poškození fotosyntetického aparátu vyšších rostlin. Nejvíce působí na jehličnany.

Koncentrace oxidů síry s vyššími hodnotami způsobují:

- 50 mg.m^{-3} – dlouhodobě – choroby krevního oběhu, bronchitida, zvýšení úmrtnosti,
- 100 mg.m^{-3} – dráždění očí a horních dýchacích cest,
- 500 mg.m^{-3} – poškození činnosti mozkové kůry,
- $2\ 500 \text{ mg.m}^{-3}$ – snižuje průchodnost kyslíku v plicích – udušení.

V zásadě tedy platí, že tvorba oxidů síry je dána složením uhlí a jen málo ji lze snížit vhodným řízením spalovacího procesu. Proto existují pouze dvě použitelné metody snižování jejich emisí. První z nich spočívá v úpravě uhlí před spalováním, při níž je uhlí zbaveno části spalitelné síry (zatím bez komerčního uplatnění). Druhá pak v odstranění vzniklých oxidů síry ze spalin.

2.3.3 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku (souhrnně se označují NO_x) představují směs oxidu dusnatého (NO tvoří zhruba 90 %), oxidu dusičitého (NO_2) a v poslední době stále více zmiňovaného oxidu dusného (N_2O , rajský plyn). Dále sem patří N_2O_3 , který se vyskytuje velmi omezeně.

Ve spalinách představuje podíl NO_2 z celkového množství NO_x jen 5 % ÷ 10 %. Podíl N_2O je minimální. Hlavními producenty jsou spalovací zařízení s vysokými teplotami. Tvorba NO_x je dána reakcí mezi atomem kyslíku a molekulou dusíku. Množství molekulárního kyslíku je úměrné stupni disociace molekuly kyslíku. Tyto procesy mají vysokou energetickou bariéru a jsou tedy výrazně závislé na teplotě.

Fyziologické působení NO_x - nepříznivě působí na vnitřní orgány lidí:

- váže se na hemoglobin – zhoršuje transfer O_2 z plic do krevního oběhu,
- vznik nádorových onemocnění, onemocnění dýchacích cest,
- zvyšuje oxidační potenciál atmosféry,
- novodobé smogy – vysoký obsah NO_x .

Po vstupu spalin do atmosféry dochází k do-okysličení NO na několikanásobně toxičtější NO_2 . Zde hraje hlavní roli atmosférický ozón, který reaguje s NO 105-krát rychleji než molekulární kyslík. Tak dochází k rychlé spotřebě ozónu. Oxidy dusíku jsou jedním z hlavních původců fotochemického smogu.

Imisní limit NO_x je $100 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$, přičemž krátkodobé maximum je $200 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$. Množství emisí NO_x lze zásadě snížit vhodnou konstrukcí spalovacího zařízení a vhodným řízením spalovacího procesu.

2.3.4 Oxidy uhlíku

Oxid uhelnatý jako bezbarvý plyn, bez zápachu a vzniká nedokonalým spalováním uhlíku z paliva. Je silně toxický, s hemoglobinem vytváří pevný karboxyhemoglobin, který se váže několikrát rychleji na krev než O_2 , což vede k udušení a otravě. Příčinou nedokonalého spalování je nedostatek spalovacího vzduchu v zóně hoření a případně rychlé ochlazení plamene (nedostatek času potřebného pro proběhnutí oxidace uhlíku na CO_2). Řízením spalovacího procesu se může vznik CO omezit, ačkoliv zcela zabránit vzniku této látky nelze. Doba potřebná pro oxidaci CO na CO_2 představuje několik měsíců až let. Velké množství emisí CO vzniká v ohništích s periodickým spalováním, kdy je přiložena najednou příliš velká dávka paliva.

2.3.5 Organické polutanty

Organické polutanty nejnáze vstupují do živých organismů, kde dále působí [96, 97, 98, 99, 100, 101]. Organické polutanty můžeme rozdělit podle jejich těkavosti na těkavé organické látky (Volatile organic compounds - VOC), polotěkavé organické látky (Semivolatile organic compounds - SVOC) a netěkavé organické látky (Non-volatile substances - NVC).

Těkavost je schopnost látky změnit se v páru nebo plyn bez chemické přeměny. Holoubek [93, 100, 101] souhlasí s jejich následujícím dělením.

VOC – do této skupiny řadíme všechny organické sloučeniny s výjimkou metanu, které při běžných podmínkách (20°C, 100 kPa) vykazují tlak par nejméně 0,01 kPa, nebo které jsou srovnatelně těkavé za daných podmínek jejich aplikace.

SVOC – jsou organické látky, které se při běžných podmínkách (20°C, 100 kPa) pomalu vypařují. Z definice VOC vyplývá, že jsou to látky, které při běžných podmínkách vykazují tlak par menší než 0,01 kPa. Do této skupiny patří například PCDD/F, PCB a většina PAU. Naftalen patří do skupiny PAU je na hranici rozdělení VOC a SVOC.

NVC – tyto sloučeniny nejsou schopné přeměnit se z pevného nebo kapalného skupenství na plyn nebo páru. Jsou to strukturně složité sloučeniny, např. plasty, jejichž teplota vypařování je vyšší než teplota, při které dochází k jejich tepelnému rozkladu.

2.3.5.1 PAU

V předkládané práci jsem se věnoval níže sepsanému seznamu aromatických uhlovodíků, které jsou společně kancerogenní (carcinogenic), genotoxické (genotoxic) a mutagení (mutagenic). Patří do skupiny polyaromátů a jsou nositeli bezpečnostních symbolů T (toxic, jedovatý) a N (Dangerous for the environment, Nebezpečný pro životní prostředí). Přesto, že jsem pracoval s minimálními objemy těchto látek, raději jsem používal polomasku s nejsilnějším dostupným filtrem.

Symbols: *T*, *N*



PAU jsou dle prostudované literatury [74, 75, 76, 78, 79, 80, 81, 81, 82, 83, 84, 85] skupinou látek, do které se řadí zhruba 140 sloučenin uhlíku, vodíku a benzenových jader a nenesou žádné heteroatomy ani substituenty. Pro svou schopnost dlouhodobě přetrvávat v životním prostředí a zdravotní závažnost jsou považovány za typické představitele perzistentních (schopnost odolávat přirozeným rozkladným procesům) organických polutantů (dále jen POP).

Mají výraznou schopnost vázat se na pevných sorbentech nebo částicích (prach) i v živých organismech (schopnost bioakumulace). Významnou vlastností PAU je schopnost tvořit další sloučeniny, které mohou být dokonce mnohem více karcinogenní.

V legislativě ČR jsou ošetřeny nařízením vlády 82/1999 a zákonem 157/1998 Sb. (se změnami a doplňky zákonem 352/99Sb., 132/2000Sb., 258/2000Sb., 458/2000Sb., 185/2001Sb.), dále metodickým pokynem MŽP – Kriteria znečištění zemin a podzemní vody

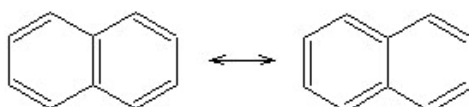
ze dne 31.7.1996, ČSN 75 7111 Pitná voda z 5.1.1989, Vyhláška MZd, 376/2000, kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly z 9.9.2000.

EU se PAU zabývá ve směrnících 2000/60EHS, 75/440EHS, 79/869EHS, 76/464EHS, 98/83EHS, 75/440EHS, 80/778EHS, 80/778/EHS o jakosti vody určené k lidské spotřebě z 15.7.1980 a 2000/60EU z 23.10.2005. Nejvyšším právním předpisem je Úmluva o dálkovém znečištění ovzduší přesahujícím hranice státu a Stockholmská úmluva.

Naftalen,

dříve známý též jako naftalín, je těkavá, hořlavá a toxická látka se slabě narkotickými účinky. Molekula se skládá ze dvou benzenových jader, šestiúhelníků kruhů (obrázek 2).

Obrázek 2: Naftalen v polohách α a β



Zdroj: [96]

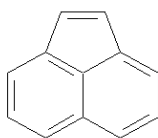
Získává se z černouhelného dehtu. Převádí se na ftalanhydrid, který se využívá při výrobě plastů, barviv a organických rozpouštědel. Používá se též jako dezinfekce nebo insekticid, hlavně na moly. Náhražkou naftalínových kuliček je dnes p-dichlorbenzen. Naftalen se snadno odpařuje již za pokojové teploty. Molekula naftalenu se skládá ze dvou spojených benzenových jader. Podle toho je klasifikován jako vícejaderný aromatický uhlovodík (PAH). Naftalen má tři rezonanční struktury a dva druhy rovnocenných vodíků. Typ *alfa* se nachází v polohách 1, 4, 5 a 8, typ *beta* v polohách 2, 3, 6 a 7. Empirický vzorec naftalenu ($C_{10}H_8$) objevil v roce 1826 Michael Faraday. Strukturu dvou spojených benzenových jader navrhl Emil Erlenmeyer v roce 1866 a o tři roky později ji potvrdil Carl Graebe.

U lidí vystavených většímu množství naftalenu, může dojít k poškození nebo zničení červených krvinek. Tělo jich pak má nedostatek, než si je dokáže nahradit. Lidé, hlavně děti, se s naftalenum dostanou do styku při aplikaci kuliček proti molům nebo používáním deodorantů obsahujících naftalen. Příznaky toho stavu jsou únava, nechutenství, nervozita a bledá pokožka. Vystavení většímu množství naftalenu se projevuje nutkáním ke zvracení, zvracením, průjmy, krví v moči a žloutenkou.

Acenaftylen,

(ACY), $C_{12}H_8$, patří do směsí rizikových kontaminantů emitovaných z dopravy podezřelý z genotoxických účinků (obrázek 3). Vyskytuje se pouze ve stopovém množství.

Obrázek 3: Struktura acenaftylenu



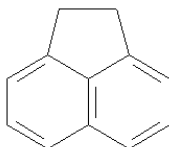
Zdroj: [96]

Acenaften,

(ACE) je silně těkavý aromatický uhlovodík, který je v tuhém skupenství charakteristicky nažloutlý. Správný chemický název je 1,2-dihydroacenaftylen a vzorec je

$C_{24}H_{16}$ (obrázek 4). Je to častá surovina pro chemický a farmaceutický průmysl k výrobě organických barviv a pigmentů. Je silně toxický a nebezpečný pro životní prostředí.

Obrázek 4: *Struktura acenaftenu*

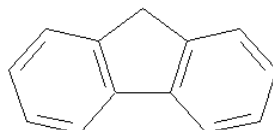


Zdroj: [96]

Fluoren,

(FLU) též diphenylenemethane má vzorec $C_{13}H_{10}$ a podobné karcinogenní vlastnosti jako ACE. Teplota varu je $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je silně těkavý. Struktura je vyznačena na obrázku 5. Do ovzduší se dostává zejména při výrobě energie, spalování odpadů, ze silniční dopravy, při krakování ropy, při výrobě hliníku, z metalurgických procesů, při výrobě koksu, asfaltu, při výrobě cementu, z rafinerií, krematorií, z požárů a v neposlední řadě při kouření. Ve všech případech, kdy pozorujeme vznik sazí a tmavého kouře. Toto platí pro většinu aromatických uhlovodíků.

Obrázek 5: *Struktura fluorenu*



Zdroj: [96]

Fenantren,

(PHE) je typický karcinom, který člověk přijímá ze vzduchu, výjimečně v potravě. Původ je stejně jako u celé skupiny aromatických uhlovodíků ve spalovacích reakcích fosilních paliv. Výskyt je vyšší v zimních měsících, to ale obecně platí pro celou skupinu, struktura je vyznačena na obrázku 6.

Obrázek 6: *Struktura fenantrenu*

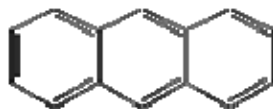


Zdroj: [96]

Anthracen,

(AN) je typickým produktem spalování uhlí. Vyrábí se z frakční destilace uhelného dehtu z bitumenového uhlí s destilačním rozmezím od 240°C do 400°C . V průmyslově zatížených oblastech byly zaznamenány jeho negativní dopady na zdraví mladší populace. Struktura je znázorněna na obrázku 7.

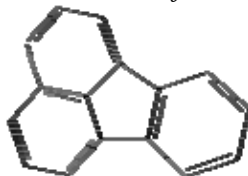
Obrázek 7: *Struktura anthracenu*



Zdroj: [96]

Fluoranthren,
(F) se často váže při teplotách nad 150°C na prach a tím se zvyšuje jeho nebezpečnost. Lze jej hojně detekovat v různých usazeninách. Struktura je znázorněna na obrázku 8.

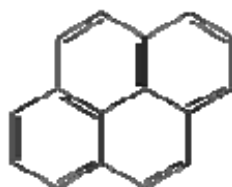
Obrázek 8: *Struktura fluoranthrenu*



Zdroj: [96]

Pyren,
(PY) bývá nadměrně přítomen hlavně v malých topeništích. Výskyt pyrenu bývá dostatečně velkým předpokladem k tomu, že ostatní prvky ze skupiny jsou též přítomny. Dalším pravidelným místem výskytu jsou výfukové plyny dopravních prostředků, kde s ještě větší pravidelností překračuje chronický denní příjem inhalační cestou. Viz obrázek 9.

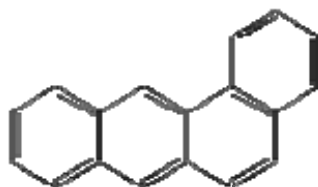
Obrázek 9: *Struktura pyrenu*



Zdroj: [96]

Benzo α fluoranthren,
(B α F) u této sloučeniny se dospělo k pozoruhodnému zjištění. Dle závěrů u ní nebyla překročena hranice společensky přijatelné míry individuálního rizika pro jednotlivce, ale pro populaci byla překročena společensky přijatelná míra výskytu karcinomu. Ať už toto zjištění znamená cokoli, nedomnívám se, že by bylo správné tuto látku přímým spalováním biomasy produkovat. Struktura tohoto velmi nebezpečného jedu je na obrázku 10.

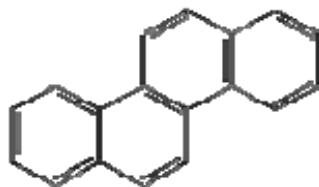
Obrázek 10: *Struktura benzo α fluoranthrenu*



Zdroj: [96]

Chrysen,
(CH), na obrázku 11, $C_{18}H_{12}$, je asi nejnebezpečnější polycyklický aromatický uhlovodík pro životní prostředí. Již při mírných koncentracích způsobuje mnohým organismům zástavu základních životních funkcí. Je silně karcinogenní a mutagenní.

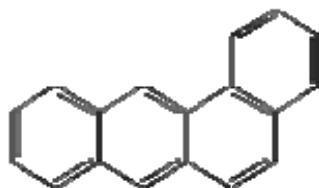
Obrázek 11: *Struktura chrysenu*



Zdroj: [96]

Benzo β fluoanthen,
(B β F) je zajímavý tím, že se běžně vyskytuje v potravinách, nejvíce v oleji a to až v $\mu\text{g}/\text{kg}$. Poněkud menší, ale stále dobře detekovatelné jsou jeho koncentrace v rýži, či jablcích. Jak uvádí na svých internetových stránkách Ústav pro hospodářskou úpravu lesů Brandýs nad Labem, jeho koncentrace v poživatinách se zvyšuje téměř raketovým tempem. Obrázek 12 popisuje jeho strukturu.

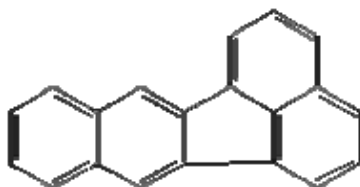
Obrázek 12: *Struktura benzo β fluoanthenu*



Zdroj: [96]

Benzo κ fluoanthen,
(B κ F), je také sledován v poživatinách. Koncentrace však nejsou zatím tak vysoké jakou u předešlého benzo β fluoanthenu. Analýza zdravotních rizik je obdobná všem předcházejícím PAU. Struktura je na obrázku 13.

Obrázek 13: *Struktura benzo κ fluoanthenu*



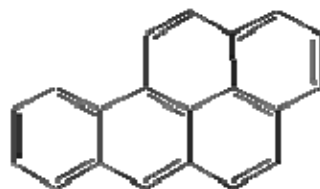
Zdroj: [96]

Benzo α pyren,
(B α P) je nejtoxicitější PAU. Právě u něj je nejčastěji překračován stanovený hygienický limit $1\text{ng}/\text{m}^3$ v ovzduší. Ostrava dlouhodobě zaznamenává i průměrné 24 hodinové koncentrace nad $32\text{ng}/\text{m}^3$. Stejně kritická situace je poslední roky každou zimu v Praze, Brně, Olomouci, Hradci Králové, Plzni, Ústí nad Labem, Liberci, Mostě, Teplících a Kladně. Struktura benzo α pyrenu je na obrázku 14. Téměř s jistotou bývá detekován

v sedimentech větších řek a naplaveninách. Poslední dobou se výskyt zvyšuje bohužel i v podzemních vodách, vrtech a pramenech.

Významným zdrojem benzo α pyrenu jsou cigarety. Jedna vykouřená cigareta vnese do kuřáka přibližně 25 ng této látky. Pro člověka kouřícího 5 cigaret denně představuje tato záležitost ekvivalentní expozici benzo α pyrenem, jako kdyby se celý den pohyboval v prostředí kontaminovaném touto látkou o koncentraci 20 ng/m³.

Obrázek 14: *Struktura benzo α pyrenu*

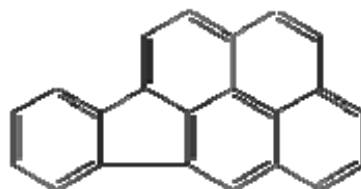


Zdroj: [96]

Indeno (1,2,3-c, d) pyren,

(I 123cd P) je dalším typickým produktem nedokonalého spalování fosilních paliv, dopravy a cigaretového kouře. Nejnebezpečnější je přímý vstup do těla, kde je jeho karcinogenita již kvalitně zmapována. V potravě je přísně sledován, ale pro kuřáky je oproti veškerým varováním nepochopitelně přijatelným rizikem. Tabákové lobby tak těží z nedokonalých zákonů a využívá toho, že na tabákové výrobky se nenahlíží jako na potraviny, tudíž nemusejí (ani z principu nemohou) naplňovat předpisy pro potraviny. Struktura tohoto nebezpečného jedu je na obrázku 15.

Obrázek 15: *Struktura indeno (1,2,3, c, d) pyrenu*

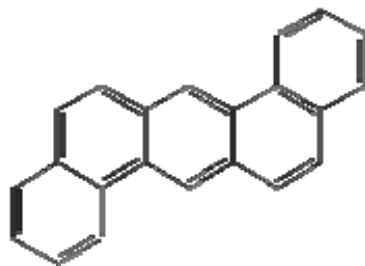


Zdroj: [96]

Dibenzo α, θ anthracen,

(D $\alpha\theta$ A) byl více detekován při spalování fytomasy než při spalování fosilních paliv. Je to typický jed jako ostatní PAU. Zapáchá, dráždí sliznice, snižuje plodnost a zvyšuje pravděpodobnost vad potomků. Struktura je zachycena na obrázku 16.

Obrázek 16: *Struktura dibenzo a, θ anthracenu*



Zdroj: [96]

Benzo (μ , θ , ι) perylen,
(B $\mu\theta\iota$ PE) je PAU, který působí nejvíce potíží v plynné formě. Princip je takový, že tento jed nemusí být vdechnut, ale prochází velmi snadno pokožkou a způsobuje obzvláště závažné poruchy plodu.

Obrázek 17: *Struktura benzo (μ , θ , ι) perylenu*



Zdroj: [96]

Míra toxicity PAU je nad rámec předkládané práce. Stručně lze jen uvést, že PAU jsou skupinou látek, které laici označují jako dehet a všechny tyto látky mají vesměs kancerogenní účinky. Denně jsme bohužel kontaminováni stále se zvyšujícími dávkami.

U hodnot emisních faktorů, pro stanovení množství emisí PAU výpočtem, se v legislativě hovoří o „C_xH_y“. U metod měření a technických požadavků na přístroje pro kontinuální měření se hovoří o uhlovodících a organických látkách.

Je zřejmé, že se jedná o rozpory, které jsou hlavně poplatné postupnému vývoji poznání organických látek stejně jako tvorbě návrhů vyhlášek a předpisů.

Noskievič [85, 86] v této souvislosti dodává, že současná legislativa nepovažuje oxid uhličitý za látku znečišťující ovzduší, obavy z nárůstu jeho koncentrace v ovzduší antropogenními procesy však vedou k celé řadě opatření směřujících k omezení nárůstu jeho koncentrace zejména ze spalovacích procesů (např. tzv. uhlíková daň).

Z existence mnoha protichůdných teorií o rozsahu antropogenního vlivu na trvalý nárůst jeho koncentrace v ovzduší vyplývá, že tyto vlivy nejsou v současné době dostatečně prozkoumány a je třeba k jejich pochopení delšího časového období.

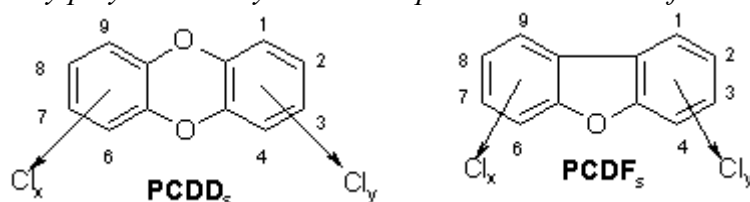
2.3.5.2 Ostatní POP

Ačkoli na plynovém chromatografu jsem měl možnost detekovat pouze výše popsané PAU, výčet POP produkovaných během spalování fytomasy není v reálu konečný. Díky přirozenému obsahu chlóru (například ve formě NaCl) v rostlinách, historické zátěži organochlorovanými pesticidy i průmyslovému spadu, vznikají při spalovacích procesech další POP. Zájem o tyto látky vyplývá především z jejich persistence ve všech složkách

životního prostředí a jejich škodlivosti (nejen) na lidské zdraví. V současnosti existuje řada úmluv, které směřují k jejich trvalé inventarizaci a ke snížování jejich spotřeby. Významnou úmluvou je např. Stockholmský protokol o persistentních organických polutantech, který podepsala i ČR.

Ke stanovení ostatních POP je zapotřebí náročná instrumentální technika a ne vždy je vzhledem k mezím detekce vůbec umožněna. Mezi nejčastěji detekované POP patří mimo již popsaných PAU také polychlorované cyklodieny (aldrin, dieldrin, endrin a isodrin), hexachlorcyklohexany (HCH), selenidy, pyrethroidy, hexachlorbenzen (HCB), polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F, obrázek 18), heptachlor, toxaphen, mirex, a chlordan.

Obrázek 18: struktury polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů (PCDDs/Fs)



zdroj: [79]

2.4 Dehtovitost fytomasy

Zadání diplomové práce odkazuje na normu ČSN 441371, která patří do třídy 44 hornictví, skupiny 4413, tuhá paliva. Tato norma, plným názvem *Tuhá paliva, metoda stanovení výtěžku produktů nízkoteplné karbonizace*, však byla již roku 1995 nahrazena normou ČSN ISO 647 (441371) s názvem *Hnědá uhlí a lignity. Stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci*.

Vedoucí diplomové práce určil, že se bude postupovat dle předloženého *Zkušebního postupu* s číslem dokumentu 824.ZP.CL.CL.9_6_5.99 od Sokolovské uhelné, právní nástupce a.s., platného od 24.11. 1999, v druhé revizi, který odpovídá aktuálně platné normě.

Jak již z názvů norem vyplývá, nejedná se o normy zabývající se fytomasou tak, jak ji definuje ČSN P CEN/TS 14588 (838200). Z již předloženého výčtu norem prozatímne platných pro tuhá biopaliva se dá vysledovat, že dehtovitost není k okamžiku předložení této práce u tuhých biopaliv předmětem normy.

2.5 Prchavá a neprchavá hořlavina paliv

Významnou vlastností pevných paliv (tedy i pevných obnovitelných paliv z fytomasy) je podíl prchavé hořlaviny. Při zahřátí na teplotu přes 200 °C dochází u paliv z fytomasy k rozkladu a tvorbě hořlavých plynů. V důsledku toho, hoří pevná biopaliva dlouhým plamenem, což komplikuje konstrukci topenišť na jejich spalování. Do plamene se totiž musí přivést dostatečné množství vzduchu a musí dojít k jeho promíšení, aby mohly všechny těkavé složky vyhořet. K tomu je také třeba dostatečná teplota, plamen se nesmí příliš ochladit.

Zadání diplomové práce odkazovalo na normu ČSN 44 1374 pro černá uhlí, Stanovení dilatometrických ukazatelů, vydanou již v lednu 1982, která byla v září 1995 nahrazena normou ČSN ISO 349.

3. Vlastní experimentální část

3.1 Popis vzorků

Pro palivářské hodnocení biomasy je v zadání předkládané diplomové práce definováno sedm dílčích úkolů. Hlavním rámcem je porovnat palivářskou analytiku běžné fytomasy k palivářským účelům oproti netradičním vzorkům fytomasy, vzorkům imitujícím domácí odpad či vzorkům hnědého a černého uhlí.

H9S1

První vzorek je pevným výliskem směsi hořčice bílé (*Sinapis alba L.*) a slunečnice roční (*Helianthus annuus*) v poměru 9:1 (dále jen H9S1). Tento vzorek dodal soukromý zemědělec Ing. Josef Dvořák ze sklizně 2005 v Jeníčkově Lhotě u Tábora. Lisování provádí za studena, získaný olej používá jako palivo pro traktory vlastní výroby. Důvodem pro jeden díl slunečnice je unikátní patentově chráněná konstrukce motoru. Zkoumané výlisky (foto 1) používá jako palivo do kotle na pevná paliva z fytomasy značky Verner na svém statku. Vzorek tedy dle ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) přílohy A zařazuje do řádku číslo 1, jako zemědělský zbytek (*agricultural residues*) neb naplňuje definici 4.1 dané normy. Má podobu nepravidelných válečků, barvu žlutohnědou a velmi příjemnou vůni i štiplavou chuť po hořčici.

Foto 1: Vzorek H9S1



Zdroj: autor

Ř

Vzorek číslo dva dodal opět Ing. Dvořák z Jeníčkovy Lhoty u Tábora. Jedná se o pevný výlisk (foto 2) řepky olejky (ozimé) (*Brassica napus L.* dále jen Ř) získaný stejnou technologií jako vzorek H9S1, ze stejného ročníku i lokace. Kapalná frakce se používá do motoru, pevné pokrutiny hnědé barvy končí jako palivo v kotli. Dle ČSN P 83 8200 označuji vzorek Ř *agropalivo*. Vzorek jsem stejně jako H9S1 jsem zařadil dle ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) přílohy A do řádku číslo 1, zemědělský zbytek (*agricultural residues*), protože odpovídá definici 4.1 dané normy.

Foto 2: Vzorek Ř



Zdroj: autor

OV

Třetí vzorek (foto 3) daroval Ing. Štěpán Hladík ze sklizně 2005 v Hartvíkově. Oves setý (*Avena sativa*, dále jen OV) kvůli nízké výkupní ceně raději spaloval v kotli značky Verner, ke kterému si navíc zkonstruoval důmyslný automatický plnič.

ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) nemůže respektovat ekonomické anomálie na českém trhu s danou komoditou, a protože se původně jedná o jednoletou plodinu pěstovanou k účelu využití semen k výrobě potravin, plně naplňuje definici 4.28 obilniny (*cereal crops*) a dle přílohy A je zařaditelný do řádku 28.

foto 3: vzorek OV



Zdroj: autor

PO

Čtvrtý vzorek je pšenice ozimá (*Triticum aestivum* L., dále jen PO, foto 4) ze sklizně 2005 od Ing. Štěpána Hladíka z Hartvíkova. Výkupní cena daný rok nebyla pro prvovýrobce příliš lukrativní, ke spalování ale určena nebyla. Dle ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) tak stejně jako vzorek OV naplňuje definici 4.28 obilniny (*cereal crops*) a dle přílohy A je zařaditelný do řádku 28.

foto 4: vzorek PO



Zdroj: autor

S

Pátým vzorkem je přerostlý salát (foto 5), locika setá (*Lactuca sativa* L., dále jen S). Vzorek byl odebrán z jarní sklizně 2005 ve skleníku mé babičky na okraji Českých Budějovic. Nejedná se v žádném případě o běžné tuhé biopalivo ale, dle ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) jsem ho zařadil jako 4.8 zahradní zbytky (*horticultural residues*) v příloze A na řádek 80.

foto 5: vzorek S



Zdroj: autor

T

Vzorek číslo šest je ručně trhaná travní hmota (dále jen T, foto 6). Tráva pochází z centra Tábora. Motorové sekačky nebylo použito z obavy možné kontaminace ropnými produkty při kontaktu s vnitřním zařízením. Tento vzorek není běžným tuhým biopalivem, proto se zařazoval obtížně. V ČSN P CEN/TS 14588 (83 8200) daný vzorek naplňuje nejlépe termín 4.77 bylinná biomasa (*herbaceous biomass*) definovaný přílohou A na řádku 77, protože daná tráva nemá dřevní stonek a po konci vegetační doby běžně odumírá.

foto 6: vzorek *T*



Zdroj: autor

HU

Sedmý vzorek je hnědé uhlí (dále jen HU, foto 7) ze severočeského dolu Bílina, lokalita 12AS, zatříděn dodavatelem jako ořech 1 se zrnitostí 20-40 mm. Deklarovaná výhřevnost byla v průvodní dokumentaci uváděna 18 MJ/kg.

foto 7: vzorek *HU*



Zdroj: autor

ČU

Osmý vzorek je černé uhlí (dále jen ČU, foto 8) snad z Ostravského dolu Darkov. O tomto vzorku se nepodařilo zjistit více podložených informací.

foto 8: vzorek ČU



Zdroj: autor

PET

Devátý vzorek jsem připravil rozstříháním modře zbarvené lahve (Polyetylentereftalát, *Polyethylene terephthalate* viz obrázek 19, dále jen PET) od minerální vody Magnezia (foto 9).

Obrázek 19: Chemická struktura polyetylentereftalátu

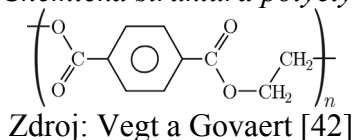
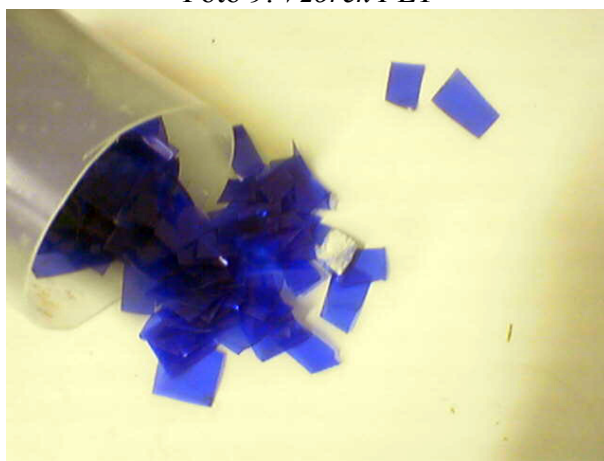


Foto 9: Vzorek PET



Zdroj: autor

Polyetylentereftalát je termoplast ze skupiny polyesterů, který se často používá jako obalový materiál na potraviny, nápoje a jiné kapaliny. Pro svou pevnost se používá i na výrobu syntetických vláken. Základní fyzikálněchemické vlastnosti publikované Vegtem a Govaertem [42] jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5: Základní fyzikálněchemické vlastnosti polyetylentereftalátu

hustota	1370 kg/m ³
síla v tahu	55–75 MPa
mez prodloužení	50–150 %
tuhost	3.6 kJ/m ²
teplota tání	75 °C
teplota varu	260 °C
tepelná vodivost	0.24 W/m.K
měrné teplo	1.0 kJ/kg.K

droj: Vegt a Govaert [42], překlad autor

TXT

Desátým vzorkem je dle zadání diplomové práce směs textilií. Vybral jsem směs různých barev i materiálů z domácích zdrojů, které by mohly reprezentativně zastoupit textilie denní potřeby (foto 10).

foto 10: vzorek TXT



Zdroj: autor

3.2 Příprava vzorků

Pro vzorkování i přípravu vzorků jsem u všech tuhých biopaliv dodržoval ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213), která je českou verzí technické specifikace CEN/TS 14780:2005. Mohou se používat i následující technické specifikace: CEN/TS 14778-1 Tuhá biopaliva - Vzorkování - Část 1: Metody vzorkování (*Solid biofuels - Sampling -Part 1 : Methods for sampling*), CEN/TS 14778-2 Tuhá biopaliva - Vzorkování - Část 2: Metody vzorkování sypkého materiálu přepravovaného nákladními auty (*Solid biofuels - Sampling - Part 2: Methods for sampling particulate material transported in lorries*), CEN/TS 14779 Tuhá biopaliva - Vzorkování - Metody přípravy vzorkovacích plánů a vzorkovacích certifikátů (*Solid Biofuels - Sampling - Methods for preparing sampling plans and sampling certificates*) CEN/TS 14780 Tuhá biopaliva - Metody přípravy vzorku (*Solid Biofuels - Methods for sample preparation*).

Ačkoli jsou tyto normy určeny pro tuhá biopaliva, snažil jsem se je v maximální míře aplikovat pro jednotnost i na vzorky, které této povahy nejsou.

Po přinesení vzorku do laboratoře ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) doporučuje předsušení vzorku, pokud je to nutné a ponechání v klidu v laboratoři po dobu nejméně 24 hodin. Vzorky jsem v laboratoři nechal, ale předsušení jsem neprováděl, protože v laboratoři

jsou obdobné klimatické podmínky jako v místnosti, kde byly vzorky do té doby shromažďovány. Pokud by jsem bral vzorky z terénu, úbytek vody během předsušení ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) definuje jako:

$$M_p = 100 \times \frac{m_{\text{sample},1} - m_{\text{sample},2}}{m_{\text{sample},1}}$$

kde:

M_p = úbytek obsahu vody v %,

m_{sample} = počáteční hmotnost vzorku v g,

$m_{\text{sample}2}$ = hmotnost vzorku po předsušení, v g.

Při redukci vzorku (*sample*) dle ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) se celkový vzorek nejdříve zváží na vahách s přesností umožňující určení hmotnosti na 0,1% hmotnosti vzorku. Při hmotnosti 0,5 kg tedy stačilo vážit s přesností na 0,5 g.

V případě 20 g podvzorků (*increment*) ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) požaduje opět 0,1 % přesnost, což znamenalo vážit na navážkách a pohybovat se s přesností 0,02 g. ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) uvádí, že v každé fázi prováděného snížení hmotnosti je důležité, aby se zachovala dostatečná hmotnost materiálu, jinak vzniklý podvzorek (*increment*) nemusí být reprezentativní pro původní vzorek. Tabulka 6 uvádí minimální hmotnosti, které musí být po každé fázi snížení hmotnosti zachovány v závislosti na horním jmenovitém rozměru a na sypané hmotnosti materiálu.

Tabulka 6: *Minimální hmotnost podvzorku*

Horní jmenovitý rozměr (mm)	Minimální hmotnost (g)		
	Počáteční sypaná hmotnost < 200 kg/m ³	Počáteční sypaná hmotnost 200 kg/m ³ – 500 kg/m ³	Počáteční sypaná hmotnost > 500 kg/m ³
≥ 100	10 000	15 000	20 000
50	1 000	2 000	3 000
30	300	500	1 000
10	150	250	500
5	50	100	200
≤ 2	20	50	100

zdroj: ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213)

K minimálním hmotnostem uvedeným v tabulce 6 se musí zajistit, aby po fázi snížení hmotnosti byla hmotnost dostatečně velká pro skutečně prováděnou zkoušku nebo skutečně prováděné zkoušky. Dodatek o požadavcích týkajících se hmotnosti zkušebních částí vzorků se uvádí pro metody zkoušení tuhých biopaliv v technických specifikacích CEN.

Nutno přiznat, že jsem v zájmu předcházení technickým komplikacím dle tabulky 9 jsem nezjišťoval minimální hmotnost podvzorku pro daný vzorek, ale snažil jsem se vždy snížit horní jmenovitý rozměr vzorku na minimum tak, aby vyhovoval normě.

Za tímto účelem se dle ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) používá laboratorní hrubý sekací mlýn. Laboratoř katedry agroekologie je vybavena laboratorním šrotovníkem (foto 11) který mi pro dané účely plně vyhovoval.

Foto 11: Laboratorní šrotovník k přípravě vzorků agropaliv



Zdroj: autor

Vzorky fytohmasy jsem za pár sekund lehce přeměnil na prachové částice a bez obtíží jsem určil hmotnost podvzorku (*increment*) na 20g. Problém nastal u černého uhlí. Svou tvrdostí nejprve zablokovalo nože a spálilo motorek. Po reklamaci motorku rovnou rozlámalo nože. Otázku rozmělnění jsem byl následně nucen řešit mílo laboratoř palicí a kovadlinou.

Při počáteční sypané hmotnosti vysoce nad 500 kg/ m³ norma (tabulka 6) požaduje minimální hmotnost podvzorku (*increment*) 100g, což se ukázalo být neproveditelné vzhledem k malému objemu kyvety, kterou definovala norma, která se týká výhradně biomasy.

Protože jsem se dostal do konfliktu mezi normami na biomasu, kterými jsem měřil i vzorky uhlí a normami na uhlí, kterými jsem měřil i biomasu, byl jsem technickými možnostmi přinucen udělat kompromis a všechny podvzorky (*increment*) jsem stanovil na 20g.

Dle požadavku ČSN P CEN/TS 14780 (83 8213) jsem pro každý podvzorek (*increment*) určil jedinečnou identifikaci (viz tabulka 7) umožňující dohledání vzorku (*sample*) ze kterého byl získán. Níže uvedené identifikační znaky byly zaneseny nesmyvatelným fixem na jednotlivých uzavíratelných (což se později vzhledem k silnému zápachu po nízkoteplotní karbonizační zkoušce ukázalo jako velice moudré) baňkách a mohl jsem tak spolupracovníkům z Katedry obecné produkce rostlinné i Akademie věd ČR rychle rozklíčovat, jaký vzorek analyzujeme (foto 12).

Tabulka 7: Mapa podvzorků

vzorek (sample)	podvzorek (increment)	podvzorek (increment)	podvzorek (increment)	podvzorek (increment)	podvzorek (increment)	podvzorek (increment)	podvzorek (increment)
H9S1	H9S1-01	H9S1-02	H9S1-03	H9S1-04	H9S1-05	H9S1-06	H9S1-07
Ř	Ř-01	Ř-02	Ř-03	Ř-04	Ř-05	Ř-06	Ř-07
OV	OV-01	OV-02	OV-03	OV-04	OV-05	OV-06	OV-07
P	P-01	P-02	P-03	P-04	P-05	P-06	P-07
S	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07
T	T-01	T-02	T-03	T-04	T-05	T-06	T-07
HU	HU-01	HU-02	HU-03	HU-04	HU-05	HU-06	HU-07
ČU	ČU-01	ČU-02	ČU-03	ČU-04	ČU-05	ČU-06	ČU-07
PET	PET-01	PET-02	PET-03	PET-04	PET-05	PET-06	PET-07
TXT	TXT-01	TXT-02	TXT-03	TXT-04	TXT-05	TXT-06	TXT-07

zdroj: autor

Foto 12: Rozklíčování podvzorků pro Akademii věd



Zdroj: autor

3.3 Stanovení obsahu vody v palivu

Stanovit obsah vody v palivech byl nejméně časově náročný úkol. Prováděl jsem ho na podzim roku 2006. Postupoval jsem tedy dle ČSN P CEN/TS 14774-1 (838220) Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda (převzato z CEN/TS 14774-1:2004), ČSN P CEN/TS 14774-2 (838220) Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 2: Celková voda - Zjednodušená metoda (převzato z CEN/TS 14774-2:2004), či ČSN P CEN/TS 14774-3 (838220) Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 3: Obsah vody v analytickém zkušebním vzorku (převzato z CEN/TS 14774-3:2004), které byly technickou komisí CEN/TC 335 „Solid Biofuels“ schváleny 19. ledna 2004 a do předběžného používání v ČR publikovány v březnu 2005. Do českého jazyka nebyla doposud přeložena žádná z těchto norem.

Všechny tři metody se při vlastním měření odkazují na CEN/TS 14588:2003, *Solid Biofuels - Terminology, definitions and description*, prCEN/TS 14779, *Solid Biofuels - Methods for preparing sampling plans and sampling certificates*, prCEN/TS 14780, *Solid Biofuels - Methods of sample reduction*, ISO 331, *Coal - Determination of moisture in the analysis sample - Direct gravimetric method* a prCEN/TS 14778, *Solid Biofuels - Methods of sampling*. Termíny a definice se pro tuto skupinu dokumentů přebírají automaticky z CEN/TS 14588:2003.

Měření jsem provedl všemi třemi normami a jako malý bonus jsem přidal výsledky získané přeměřením na zapůjčeném přístroji HE-lite od firmy Pfeuffer, splňujícím technické požadavky normy ČSN 99 4178 pro obilní zkoušeče, sekundární etalony 1., 2. řádu a provozní měřidla.

3.3.1 Měření dle ČSN P CEN/TS 14774-1 (838220) (CEN/TS 14774-1:2004 E)

Postupoval jsem za dodržení všech bodů výše uvedené prozatímní normy i všech odkazovaných dokumentů. Normou vyžadované formality pro zápis měření, jako je název laboratoře, atmosférické podmínky a podobně, dle vlastního uvážení vynechávám. Nejen, že nemají žádnou vypovídací hodnotu, ale protože se vždy měřilo za stejných podmínek, všechny hodnoty mají i ve špatném případě stejnou odchylku, což v důsledku nemá dle mého názoru na výsledek měření žádný vliv.

S podvzorky bylo dle požadavků normy zacházeno podle prCEN/TS 14778 a prCEN/TS 14780. Po přinesení vzorků do laboratoře jsem neprováděl dosušování (viz kapitola Příprava vzorků) nebylo tedy třeba výsledky dále korigovat, což by se jinak provádělo vzorcem

$$M_T = M_p + M_r \times (1 - M_p / 100),$$

kde:

M_T = total moisture expressed as a percentage by mass

M_p = the moisture loss of pre-drying, expressed as a percentage by mass of the original sample.

M_r = the residual moisture, expressed as a percentage by mass, determined in the pre-dried sample by this procedure.

Za důsledného splnění normou definovaného postupu jsem pro výpočet celkové vody (*moisture content*, dále jen M_{ar}) aplikoval vzorec definovaný ČSN P CEN/TS 14774-1 (838220) (CEN/TS 14774-1:2004 E) takto:

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

kde:

m_1 = mass in grams of the empty tray.

m_2 = mass in grams of the tray and sample before drying

m_3 = mass in grams of the tray and sample after drying

m_4 = mass in grams of the reference tray before drying (Weight at room temp.)

m_5 = mass in grams of the reference tray after drying (Weight when still hot)

m_6 = mass in grams of moisture associated with the packing.

Pro podvzorky (*increment*) mapované v tabulce 8 jsem tak dosáhl hodnot vypsanych v tabulce 12. Překvapením bylo, že norma pro jednotlivé podvzorky vyžadovala minimální hmotnost 300g.

Tabulka 8: M_{ar} (procentuelní obsah vody) podvzorků dle ČSN P CEN/TS 14774-1 (838220) (CEN/TS 14774-1:2004 E)

vzorek (sample)	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}
H9S1	6,0	6,0	6,1	6,0	6,1	6,1	6,0
Ř	7,5	7,5	7,6	7,6	7,5	7,5	7,5
OV	14,6	14,6	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
P	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,3
S	94,8	95,8	94,7	95,7	94,7	94,7	94,8
T	69,1	69,1	69,2	69,1	69,2	68,1	69,1
HU	33,5	33,5	33,5	33,5	33,5	33,5	33,5
ČU	33,1	33,0	33,0	33,0	33,1	33,0	33,0
PET	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TXT	2,3	2,3	2,3	2,4	2,3	2,3	2,3

poznámka: norma stanovuje výpočet na 2 desetinná místa, výsledek zaokrouhlit na nejbližší 0,1%

Zdroj: autor

3.3.2 Měření dle ČSN P CEN/TS 14774-2 (838220) (CEN/TS 14774-2:2004 E)

Stejně jako v předchozím případě jsem vypustil stále se opakující formalities ohledně dokumentace podmínek měření, ale o to důsledněji jsem dodržoval body popisující vlastní proceduru měření. Tato metoda je oproti metodě předcházející zjednodušená (metodikou i výpočtem), ale nedomnívám se, že by měla podstatně menší vypovídací hodnotu. Ostatně výsledky uvedené v tabulce 9, které odpovídají podvzorkům (*increment*) mapovaným dle tabulky 7, jsou hodnotám získaným při měření normou ČSN P CEN/TS 14774-1 (838220) (CEN/TS 14774-1:2004 E) na první pohled velmi podobné. I na tyto podvzorky bylo spotřebováno velké množství vzorků, protože norma opět požaduje minimální hmotnost podvzorku 300g. S podvzorky bylo dle požadavků normy zacházeno podle prCEN/TS 14778 a prCEN/TS 14780.

Tabulka 9: M_{ar} (procentuelní obsah vody) podvzorků dle ČSN P CEN/TS 14774-2 (838220) (CEN/TS 14774-2:2004 E)

vzorek (sample)	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}	M_{ar}
H9S1	6,0	5,9	6,0	5,9	6,0	6,0	5,9
Ř	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7
OV	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
P	15,2	15,3	15,2	15,3	15,2	15,3	15,3
S	95,0	96,0	94,9	95,9	94,9	94,9	94,9
T	69,9	69,9	70,0	69,8	70,0	68,8	69,9
HU	33,2	33,2	33,2	33,2	33,3	33,2	33,2
ČU	33,1	33,0	33,0	33,1	33,2	33,1	33,0
PET	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TXT	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,2	2,3

Poznámka: norma stanovuje výpočet na 2 desetinná místa, výsledek zaokrouhlit na nejbližší 0,1%

Zdroj: autor

V ČSN P CEN/TS 14774-2 (838220) (CEN/TS 14774-2:2004 E) se kalkuluje dle vzorce:

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) + m_4}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

kde:

m_1 = mass in grams of the empty drying container

m_2 = mass in grams of the drying container and sample before drying

m_3 = mass in grams of the drying container and sample after drying

m_4 = mass in grams of the moisture associated with the packing.

3.3.3 Měření dle ČSN P CEN/TS 14774-3 (838220) (CEN/TS 14774-3:2004 E)

Opět jsem v předkládaném zápisu vlastním uvážením vypustil obtěžující formalities ohledně podmínek měření. Tato metoda je nejjednodušší ze všech metod pro stanovení obsahu vody. S podvzorky se nemuselo zacházet v návaznosti na prCEN/TS 14778, ale jen

dle prCEN/TS 14780. Obsah vody dostává oproti předchozím normám nový symbol, M_{ad} , nadále však vyjadřuje procentuelní obsah vody. Výpočet norma definuje:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

kde:

m_1 = mass in grams of the empty dish plus lid

m_2 = mass in grams of the dish plus lid plus sample before drying

m_3 = mass in grams of the dish plus lid plus sample after drying.

Po proměření všech podvzorků jsem za podmínek ČSN P CEN/TS 14774-3 (838220) (CEN/TS 14774-3:2004 E) pro podvzorky definované v tabulce obdržel hodnoty M_{ad} uvedené v tabulce 10. Pro rozklíčování podvzorků (*increment*) je opět nutno použít tabulku 7.

Tabulka 10: M_{ad} (procentuelní obsah vody) podvzorků dle ČSN P CEN/TS 14774-3 (838220) (CEN/TS 14774-3:2004 E)

vzorek (sample)	M_{ad}	M_{ad}	M_{ad}	M_{ad}	M_{ad}	M_{ad}	M_{ad}
H9S1	5,8	6,0	6,1	6,0	6,1	6,1	6,0
Ř	7,5	7,5	7,6	7,6	7,5	7,5	7,5
OV	14,1	14,6	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
P	14,8	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,3
S	92,1	95,8	94,7	95,7	94,7	94,7	94,8
T	67,8	69,1	69,2	69,1	69,2	68,1	69,1
HU	32,2	33,5	33,5	33,5	33,5	33,5	33,5
ČU	32,1	33,0	33,0	33,0	33,1	33,0	33,0
PET	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TXT	2,1	2,3	2,3	2,3	2,2	2,3	2,3

Poznámka: norma stanovuje výpočet na 2 desetinná místa, výsledek zaokrouhlit na nejbližší 0,1%

Zdroj: autor

3.3.4 Stanovení obsahu vody přístrojem HE-lite

Přístroj HE-lite německé firmy Pfeuffer je primárně určen pro stanovení vlhkosti zrna k optimálnímu termínu sklizně. Má vlastní drtící komoru a pracuje na principu změny napětí definovaného rozdílem potenciálů. Mezi zemědělci je hojně rozšířen pro svou nízkou cenu, intuitivní ovládání a rychlost.

Na přiložené etiketě je uvedeno, že HE-lite splňuje ČSN 99 4178. Tato norma se palivářské analytiky pevných fytopaliv netýká, proto jsem zapůjčený přístroj použil pouze pro informativní srovnání. Salát, ani tráva nejsou v tomto přístroji kalibrovány, musel jsem pro ně dle návodu nastavit odchylku a multiplikační faktor. Získané hodnoty jsou s přihlédnutím k tabulce 7 zaznamenány v tabulce 11.

Tabulka 11: *Procentuelní obsah vody v podvzorcích změřený přístrojem HE-lite*

vzorek (sample)	% H ₂ O	% H ₂ O	% H ₂ O	% H ₂ O	% H ₂ O	% H ₂ O	% H ₂ O
H9S1	6,5	6,7	6,8	6,7	6,8	6,8	6,7
Ř	8,6	8,6	8,7	8,7	8,6	8,6	8,6
OV	15,9	16,5	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
P	13,3	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,8
S	78,3	81,4	80,5	81,3	80,5	80,5	80,6
T	88,1	89,8	90,0	89,8	90,0	88,5	89,8
HU	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno
ČU	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno
PET	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno
TXT	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno

Zdroj: autor

3.3.5 Stanovení obsahu vody elementární analýzou

Výsledky elementární analýzy vzorků, pro daný výzkumný záměr MSM 06/2/4a prováděl externě Ing. Josef Kočica z Ústavu energetiky při fakultě technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Obsah vody zjištěný touto metodou je uveden v tabulce 12.

Tabulka 12: *Obsah vody zjištěný elementární analýzou*

vzorek (sample)	% H ₂ O
H9S1	9,19
Ř	7,71
OV	7,49
P	7,15
S	86,5
T	5,42
HU	8,79
ČU	1,76
PET	0,07
TXT	3,1

zdroj: Ing. Josef Kočica

3.4 Stanovení elementárního složení C, H, N, S, O

Z elementární analýzy vzorků, kterou pro daný výzkumný záměr MSM 06/2/4a prováděl externě Ing. Josef Kočica z Ústavu energetiky při fakultě technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze do předkládané práce vkládám (tabulka 13) dílčí výsledky ohledně jím zjištěného elementárního složení.

Tabulka 13: Stanovení elementárního složení C, H, N, S, O

vzorek (sample)	C v sušině (% hm.)	H v sušině (% hm.)	N v sušině (% hm.)	S v sušině (% hm.)	O v sušině (% hm.)
H9S1	50,58	7,89	4,86	0,25	30,68
Ř	53,58	8,47	3,41	0,17	27,25
OV	44,64	7,16	2,56	0,10	42,23
P	42,98	6,88	1,57	0,07	46,75
S	34,21	4,66	2,84	0,11	39,98
T	39,83	5,64	1,72	0,36	37,88
HU	70,32	6,27	pod 0,10	0,22	21,21
ČU	77,97	3,96	1,21	0,18	12,01
PET	62,93	4,29	pod 0,10	0,04	33,50
TXT	59,3	6,77	9,54	0,11	23,50

Zdroj: Ing. Josef Kočica

3.5 Vyčíslení Dulongova vzorce (výhřevnost)

Po dosazení výsledků elementární analýzy do již dříve komentovaného Dulongova vzorce, získávám ze zjištěných dat hodnoty výhřevnosti, které uvádím v následující tabulce 14. Před čtením hodnot považuji za důležité upozornit, že Dulongův vzorec byl navrhován pro uhlí. Výhřevnosti ostatních materiálů, které takto byly vypočteny tedy nesou určitou chybu. Výhřevnost je vlastnost paliva, která udává, kolik energie se uvolní úplným spálením jedné jednotky (obvykle 1kg). Proti spalnému teplu není v hodnotě zahrnuto skupenské teplo páry, obsažené ve spalinách. Předpokládá se, že její teplo je nevyužitelné a uniká v plynném stavu se spalinami.

Tabulka 14: Dosazení do Dulongova vzorce

vzorek (sample)	výhřevnost (MJ/kg)
H9S1	21,88
Ř	24,15
OV	17,25
P	15,66
S	9,08
T	14,51
HU	28,05
ČU	29,40
PET	21,47
TXT	24,70

Zdroj: výpočty autora

3.6 Stanovení spalného tepla sušiny

Z elementární analýzy vzorků, kterou pro daný výzkumný záměr MSM 06/2/4a prováděl externě Ing. Josef Kočica z Ústavu energetiky při fakultě technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze do předkládané práce vkládám (tabulka 15) dílčí výsledky ohledně jím zjištěného spalného tepla sušiny.

Tabulka 15: *Spalné teplo sušiny*

vzorek (sample)	spalné teplo sušiny (MJ/kg)
H9S1	23,32
Ř	25,02
OV	18,71
P	17,86
S	15,72
T	16,75
HU	26,82
ČU	32,91
PET	23,30
TXT	21,63

Zdroj: Ing. Josef Kočica

5.9 Stanovení spalného tepla vzorku

Z elementární analýzy vzorků, kterou pro daný výzkumný záměr MSM 06/2/4a prováděl externě Ing. Josef Kočica z Ústavu energetiky při fakultě technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze do předkládané práce vkládám (tabulka 16) dílčí výsledky ohledně jím zjištěného spalného tepla.

Tabulka 16: *Spalné teplo*

vzorek (sample)	spalné teplo (MJ/kg)
H9S1	21,18
Ř	23,09
OV	17,31
P	16,58
S	2,12
T	15,84
HU	24,46
ČU	32,33
PET	23,28
TXT	20,96

Zdroj: Ing. Josef Kočica

3.8 Dehtování a destilace

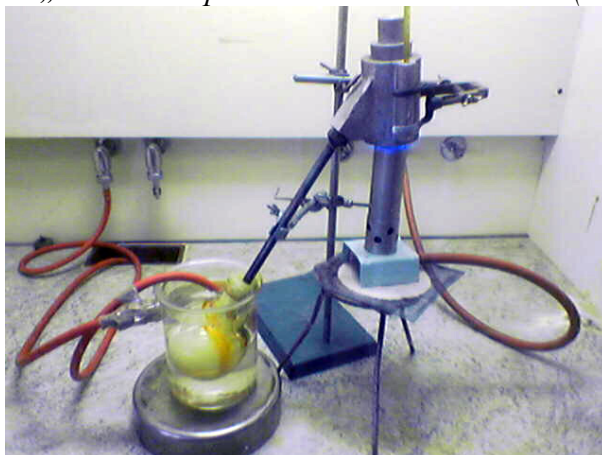
Při tomto měření, které trvalo více než rok, jsem tedy veškeré vzorky, nevyjímaje vzorky fytomasy, měřil normovaným zkušebním postupem pro uhlí. Nevyhnutelně jsem se tak dostal do technických komplikací. Příčinou byla rozdílná hustota (dříve měrná hmotnost) zkoumaných vzorků.

Metodika měření a výpočtu obsahu dehtu je značně obsáhlá, lze z dílčích výsledků vytvářet i další ukazatele palivářské analytiky jako koksový zbytek (polokoks), destilačně stanovený obsah vody, pyrogenetickou vodu a obsah plynu.

Pro účely měření dle této normy je nutno postupovat ve dvou fázích. Nejdříve podvzorek nízkoteplotní karbonizační zkouškou dehtovat (foto 10), tento produkt karbonizace poté destilovat (foto 13, 14, 15). Změřit jeden podvzorek trvá v ideálním případě na již

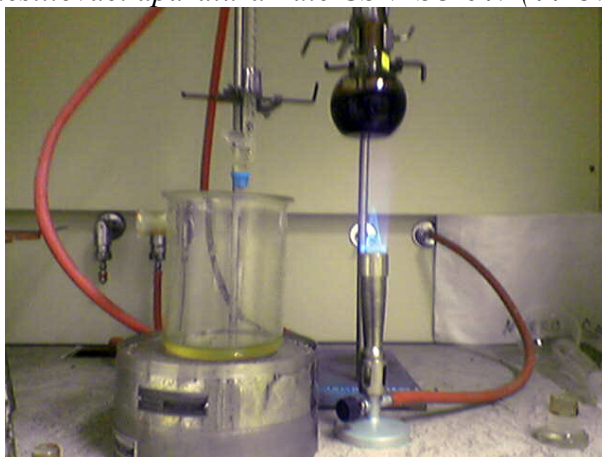
zkonstruovaných aparaturách minimálně 150 minut. Abych se tak při 70 podvzorcích nedostal na 175 hodin čistého času, sestrojil jsem si první (dehtovací) aparaturu ve dvou souběžně měřících exemplářích.

Foto 13: „dehtovací aparatura“ dle ČSN ISO 647 (441371)



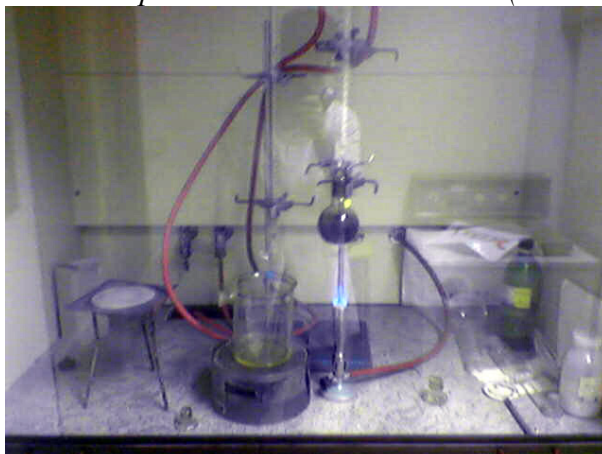
Zdroj: autor

Foto 14: „destilovací aparatura“ dle ČSN ISO 647 (441371) v detailu



Zdroj: autor

Foto 15: „destilovací aparatura“ dle ČSN ISO 647 (441371) v digestoři



Zdroj: autor

Samotné normované měření začíná v praxi ochlazováním aparatury z 520°C po měření předchozího podvzorku. Díky speciálním teplovzdorným rukavicím (foto 13), za které zde ještě jednou děkuji vedoucímu diplomové práce, jsem mohl aparaturu ještě za vysoké teploty připravovat na další měření. I za použití chlazení tekoucí studenou vodou je možné vložit další podvzorek zhruba po 10 minutách, až teplota aparatury klesne dle normy na pokojovou teplotu.

Foto 16: Zjištěné okolnosti si vyžádaly ochranné pomůcky



Zdroj: autor

ČSN ISO 647 (441371) předepisuje navažovat do retorty (foto 17) 25g vzorku s přesností 0,01 g a pomocí kalibrovaného teploměru korigovat plamen hořáku dle tabulky 21.

Foto 17: Retorta pro nízkotepeľnou karbonizační zkoušku dle ČSN ISO 647 (441371)



Zdroj: autor

Tabulka 17: Normou ČSN ISO 647 (441371) definovaná teplota retorty

čas od počátku (minuty)	teplota (°C)
10	220
20	310
30	380
40	440
50	480
60	505
70	520
80	520

Dehet a voda (zahrnuje vodu z podvzorku i vodu pyrogenickou vzniklou při rozkladu tuhého paliva) mezitím kondenzují v předloze, plynné produkty unikají do digestoře a koksový zbytek zůstane v retortě.

Po skončení zahřívání se vypne plyn a dle normy se čeká 5 minut na skápnutí poslední kapky z trubice retorty do předlohy, která je během celého procesu neustále ochlazována až po hrdlo průtočnou vodní lázní.

Zde nastal další okamžik, se kterým jsem předem nepočítal. Už při manipulaci se zkušebním vzorkem, kterým jsem vždy testoval nově sestavenou aparaturu, jsem shledal, že výsledné dehtovité produkty jsou nedýchatelné a pro citlivé jedince krajně nepříjemné. Činnost jsem přerušil a dále jí prováděl výhradně po skončení pracovní doby, výhradně s aplikací dýchací polomasky s nejsilnějším univerzálním filtrem, jaký byl dostupný (foto 18).

foto 18: vznikající plynné produkty jsou nedýchatelné



Zdroj: autor

3.9 Stanovení koksového zbytku

Ze spalin v retortě se dá dle ČSN ISO 647 (441371) vzorcem

$$sK^a = \frac{m_4 \times 100}{m_0}$$

kde:

m_4 = hmotnost celkového zbytku v retortě

m_0 = hmotnost podvzorku

vyčíslit koksový zbytek (dále jen sK^a) jako hmotnostní zlomek v %. Pro ověřované podvzorky mapované v tabulce 11 jsou tyto hodnoty sK^a uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18: Hodnoty sK^a (hmotnostní zlomek v %) dle ČSN ISO 647 (441371)

vzorek (sample)	sK^a	sK^a	sK^a	sK^a	sK^a	sK^a	sK^a
H9S1	19,7	19,9	20,0	19,9	19,6	19,6	19,5
Ř	20,1	20,2	20,5	20,0	20,1	20,0	20,0
OV	25,7	25,3	25,4	25,3	25,5	25,4	25,6
P	25,2	25,3	25,2	25,1	25,2	25,1	25,2
S	25,4	25,5	25,4	25,5	25,4	25,4	25,4
T	22,8	22,8	22,9	22,9	22,8	22,9	22,7
HU	56,2	56,0	56,0	56,1	56,1	56,1	56,0
ČU	55,5	55,3	55,4	55,3	55,7	55,4	55,3
PET	78,8	70,4	80,5	62,4	neměřeno	neměřeno	neměřeno
TXT	29,9	32,7	26,0	24,1	27,5	neměřeno	neměřeno

Zdroj: autor

Jak je z konce tabulky viditelné, nepodařilo se změřit všechny podvzorky. Důvod byl právě v diskutované rozdílné hustotě (postaru měrná hmotnost) vzorků PET a TXT oproti mnohonásobně vyšší hustotě uhlí, na které je norma stavěná. Díky lehkosti polyetylentereftalátu a textilu bylo téměř nemožné dostat 25g těchto vzorků do malého prostoru retorty. Ačkoli se mi to při použití hrubé síly několikrát povedlo, napěchovaný materiál pak v retortě během karbonizace díky velkému objemu lehce vystoupil do hrdla trubice a tu poté během ochlazování zacpal. K pochybným výsledkům jsem došel i u podvzorků, u kterých je uvedeno *neměřeno*, ale domnívám se, že se jednalo spíše o samotný teplem zpěněný vzorek, než zachycené produkty karbonizace, raději je nepublikuji.

V druhé fázi měření dle ČSN ISO 647 (441371) se k zachyceným produktům karbonizace přidá 80 ml xylenu a po 15 minutách, kdy xylen dosáhne bodu varu, se od skápnutí první kapky produkty karbonizace 30 minut destilují. Tento proces je velice náročný na přesnost i na čas.

3.10 Obsah vody celkové stanoven destilačně

Normovaným vzorcem

$$W_t^a = \frac{m_3 \times 100}{m_0}$$

kde:

m_0 = hmotnost podvzorku

m_3 = hmotnost celkové vody stanovené destilační metodou

získáme obsah vody celkové (hmotnostní zlomek v %) stanoven destilačně (dále jen W_t^a). Hodnoty pro podvzorky mapované v tabulce 7 jsou uvedeny v tabulce 19.

Tabulka 19: Hodnoty W_t^a (hmotnostní zlomek v %) dle ČSN ISO 647 (441371)

vzorek (sample)	W_t^a	W_t^a	W_t^a	W_t^a	W_t^a	W_t^a	W_t^a
H9S1	1,3	1,9	1,9	1,7	1,6	1,5	1,6
Ř	2,9	2,2	2,5	1,9	2,4	2,7	2,5
OV	4,5	neměřeno	4,1	4,2	4,6	4,5	4,4
P	4,8	4,7	4,7	4,6	4,7	4,2	4,5
S	7,7	7,9	8,9	8,4	7,1	7,9	8,0
T	neměřeno	5,2	5,4	5,1	6,5	5,1	5,2
HU	1,2	0,6	0,9	1,1	2,0	1,6	1,7
ČU	1,3	1,4	0,5	0,3	1,7	0,4	1,3
PET	0,0	0,0	0,1	0,0	neměřeno	neměřeno	neměřeno
TXT	4,0	3,7	3,5	3,6	3,6	neměřeno	neměřeno

Zdroj: autor

Skupina neměřitelných podvzorků se v této fázi bohužel rozšířila o dvojici, jejíž předloha nevydržela žár plamene. Při následném prasknutí se velmi krátce, ale intenzivně vznítil destilovaný xylen. Zatěsněná digestoř zamezila, aby hořící střepy nezpůsobili další škody. Kvůli časové náročnosti se měřilo i o víkendu v ranních hodinách (foto 19, 20).

Foto 19, 20: Destilace za ranního šera



Zdroj: autor

3.11 Stanovení obsahu plynu včetně chyb

Za použití předchozích měření definuje ČSN ISO 647 (441371) výpočet obsahu plynu včetně chyb (dále jen GsK^a) jako

$$GsK^a = \frac{(m_0 + m_1 - m_2 - m_4) \times 100}{m_0}$$

kde:

m_0 = hmotnost podvzorku

m_1 = hmotnost prázdné předlohy s uzávěrem

m_2 = hmotnost předlohy, uzávěru, dehtu a celkové vody

m_4 = hmotnost koksového zbytku v retortě.

Následující tabulka 20, ve které jsou podvzorky řazeny dle tabulky 7, uvádí zjištěné GsK^a (hmotnostní zlomek v %).

Tabulka 20: Hodnoty GsK^a (hmotnostní zlomek v %) dle ČSN ISO 647 (441371)

vzorek (sample)	GsK^a	GsK^a	GsK^a	GsK^a	GsK^a	GsK^a	GsK^a
H9S1	32,4	33,5	29,4	32,8	34,0	33,1	32,6
Ř	33,1	33,7	34,2	34,1	32,7	34,1	33,8
OV	21,3	neměřeno	20,0	21,6	22,6	21,7	24,6
P	17,9	22,7	21,3	22,7	21,9	21,5	20,1
S	18,0	19,4	19,7	19,8	18,3	19,5	18,9
T	neměřeno	15,9	17,3	16,2	15,7	17,2	16,2
HU	20,2	20,3	20,9	21,4	20,0	21,1	20,5
ČU	19,5	19,8	20,9	19,1	19,7	20,8	19,0
PET	11,9	9,2	10,3	11,5	neměřeno	neměřeno	neměřeno
TXT	15,3	14,7	13,9	14,0	11,3	neměřeno	neměřeno

Zdroj: autor

3.12 Stanovení dehtovitosti (Th)

Ze všech dílčích měření, které byly doposud tabelovány se skládá konečný výpočet hmotnostního zlomku (v %) obsahu dehtu (dále jen TsK^a). ČSN ISO 647 (441371) ho uvádí jako:

$$TsK^a = \frac{(m_2 - m_1 - m_3) \times 100}{m_0}$$

kde pro m_0 , m_1 , m_2 i m_3 platí tytéž významy jako v předchozích případech. Dosazením naměřených hodnot dostávám pro TsK^a tabulku 21. Podvzorky mapovány opět dle tabulky 7.

Tabulka 21: Hodnoty TsK^a (hmotnostní zlomek v %) dle ČSN ISO 647 (441371)

vzorek (sample)	TsK^a	TsK^a	TsK^a	TsK^a	TsK^a	TsK^a	TsK^a
H9S1	26,7	25,4	25,7	25,1	25,6	25,6	26,0
Ř	24,9	24,8	25,5	24,5	23,7	24,0	24,3
OV	28,7	neměřeno	28,6	28,5	28,6	27,8	28,1
P	26,3	27,2	26,8	25,9	27,6	26,1	26,4
S	21,1	21,0	20,8	21,2	21,7	21,0	20,9
T	neměřeno	21,3	21,7	19,8	20,6	21,1	21,0
HU	15,8	15,1	15,3	15,3	15,9	15,9	15,3
ČU	17,1	16,1	17,3	16,7	16,9	17,6	16,4
PET	14,5	14,6	14,3	13,8	neměřeno	neměřeno	neměřeno
TXT	14,8	16,0	17,2	15,8	17,9	neměřeno	neměřeno

Zdroj: autor

3.13 Stanovení prchavé a neprchavé hořlaviny (FR)

Významným parametrem tuhých paliv je obsah prchavé hořlaviny. Prchavou hořlavinou jsou označovány hořlavé plyny, které se z paliva uvolňují při jeho zahřátí postupem dle citovaných norem. Čím více prchavé hořlaviny palivo obsahuje, tím snáze se zapaluje, protože od hořících plynů se odplyněný tuhý zbytek zapálí celkem spolehlivě. Obsah prchavé hořlaviny v palivech klesá s jejich geologickým stářím a protože jsou starší druhy uhlí více prouhelnatělé a obsahují více uhlíku, roste s jejich stářím výhřevnost.

Z předchozích měření je již pro všechny podvzorky znám celkový obsah vody, koksový zbytek a obsah prchavé hořlaviny. Obsah neprchavé hořlaviny je tedy jen doplňkem do 100%. Z uvedených informací lze počítat poměr neprchavé hořlaviny k hořlavině prchavé, známý více jako „Fuel Ratio“ uvedený v tabulce 22.

Tabulka 22: Hodnoty FR

vzorek (sample)	FR	FR	FR	FR	FR	FR	FR
H9S1	0,36	0,33	0,34	0,37	0,32	0,34	0,35
Ř	0,31	0,30	0,30	0,34	0,30	0,31	0,29
OV	0,20	neměřeno	0,19	0,23	0,19	0,19	0,22
P	0,22	0,23	0,23	0,22	0,23	0,22	0,22
S	0,16	0,14	0,13	0,16	0,14	0,15	0,14
T	neměřeno	0,21	0,21	0,22	0,21	0,22	0,19
HU	0,46	0,49	0,42	0,45	0,42	0,42	0,44
ČU	0,49	0,45	0,47	0,47	0,46	0,47	0,51
PET	0,09	0,12	0,11	0,09	neměřeno	neměřeno	neměřeno
TXT	0,13	0,12	0,13	0,12	0,14	neměřeno	neměřeno

Zdroj: autor

3.14 Stanovení obsahu CO₂ a dalších plynných spalin

Z předchozích výsledků v tabulkách dosazují do systému vzorců pro výpočet objemového složení plynných spalin a získaná data uvádím v tabulce 23.

Tabulka 23: Objemové složení plynných spalin

vzorek (sample)	V _{sp} (m ³ / kg)	obj. % CO ₂	obj. % SO ₂	obj. % N ₂	obj. % H ₂ O
H9S1	6,34	14,90	0,03	1,33	20,19
Ř	6,85	14,59	0,02	1,13	18,99
OV	5,29	15,76	0,01	1,08	17,27
P	4,93	16,28	0,01	0,94	16,53
S	3,44	18,59	0,02	1,28	112,78
T	4,67	15,93	0,05	0,97	13,00
HU	7,74	16,96	0,02	0,75	17,89
ČU	8,05	18,09	0,02	0,87	6,59
PET	6,25	18,81	0,00	0,73	4,85
TXT	6,98	15,86	0,01	1,83	11,37

Zdroj: autor

3.15 Obsah PAU

Jako bonus vkládám do předkládané práce analýzy obsahu polyaromátů získané měřeními na plynovém chromatografu v sousedící Akademii věd. Jak je z níže vložené tabulky 24 patrné, polyaromáty byly detekovány ve všech vzorcích. Tabulka pak vystihuje průměrné hodnoty pro daný vzorek.

Tabulka 24: *Průměrné obsahy PAU*

vzorek (sample)	polyaromáty (ml/kg)
H9S1	447,25
Ř	444,62
OV	175,33
P	193,05
S	255,64
T	268,00
HU	107,80
ČU	24,76
PET	603,22
TXT	308,47

Zdroj: Ing. Růžičková, autor

4. Diskuze

První bod diskuze se dotýká rozepří o tom, zdali se klima mění činností člověka, či nikoli. Nesouhlasím s politicko-ekonomickými teoriemi Simona [4,5,6]. Stejně tak jako Hansen [8,10,11,12,13], Bolin [9], Houghton [14], Malakoff [15], Mann [16], Scheer [19,20,21] nebo Wigley [17] se domnívám, že princip předběžné opatrnosti je odůvodněný a hledání nekonvenčních zdrojů energie snižuje nebezpečnou závislost na fosilních palivech.

V druhém bodě se opírám o výše předložené výsledky. Veřejné mínění je nakloněno myšlence hledat alternativní zdroje energie. Nemělo by se tak činit pouze z popudu politické objednávky, bez důkladného vědeckého poznání. Spalování fytomasy se mi jeví více hygienicky závadné, než spalování hnědého uhlí. Jsem tak v rozepří s Váňou [22] a jemu poplatnému tendenčnímu sdružení BIOM.CZ, které raději odmítlo publikovat můj článek, se kterým jsem sklídl úspěch ponejvíce v zahraničí.

V třetím bodě považuji za důležité zmínit, že obnovitelné zdroje energie nemohou svou cenou v blízké době konkurovat cenám energií z fosilních paliv. Z dlouhodobého hlediska je třeba je již dnes ekonomicky podporovat. Řešení nevidím v systému dotací, zelených bonusů a různých druhů podpor, protože ty dokáží setřít rozdíly mezi technologiemi efektivními a neefektivními. To se neblaze ukázalo na případu fermentace mokrou cestou. Přikláněl bych se k uvalení daně na fosilní paliva. Různé varianty energetických transformací z biomasy by si tak v lépe nastaveném tržním prostředí musely samy zdravě vybojovat své místo na trhu.

Čtvrtý bod, který tvoří rámec mých úvah je, že stabilní elektrická rozvodná síť je, stejně jako právní, ekonomický či daňový systém, vyjádřením suverenity státu. Tím nejs sofistikovanejším a nejzranitelnějším. Válečné situace z přelomu tisíciletí ukázaly, že vyřazením (grafitové pumy) stability rozvodné sítě dojde k přerušení funkčnosti jakéhokoli státního útvaru během několika dnů či hodin. Specifikem elektrické rozvodné sítě je, že při výkyvu přes předpokládané zálohy nedojde k poklesu, ale k totálnímu vyřazení z funkčnosti. Mezinárodní výpomoc je realizovatelná pouze do určité míry rozsahu výpadku. Pokud je výpadek většihó rozsahu, můžeme na příkladu USA vidět, že strhne do kolize i okolní rozvodné sítě. Elektrická energie se neřídí písemnými smlouvami, ale Kirchoffovými zákony.

5. Závěr

V návaznosti na výsledky získané z předkládaných měření, na informace z absolvovaných konferencí, přednášek a konzultací, na poznatky z provozu a na níže sepsaný seznam použitých zdrojů [1 až 101] dospívám k závěru, že:

Pro palivářskou analytiku biomasy (tedy i agropaliv) již není nutné používat normy pro hornictví (ČSN, třída 44). V prozatímní platnosti jsou již normy přijaté z EU (CEN/TS) pro pevná biopaliva (třídy 83, skupina 82).

K hygienicky čisté a ekologicky přijatelné výrobě energie z agropaliv jsou třeba jiné postupy, než pouhé spalování fytomasy v topeništích. Z hlediska spalného tepla, či výhřevnosti hodnotím agropaliva téměř srovnatelná s hnědým uhlím. Díky vysoké dehtovitosti (naměřeny přibližně o dvě třetiny vyšší hodnoty oproti černému, či hnědému uhlí), vysokému obsahu NO_x (téměř dvojnásobné hodnoty oproti černému, či hnědému uhlí), vysokému objemu PAU (dvou až dvaceti násobné hodnoty oproti černému, či hnědému uhlí), riziku přítomnosti POP, nízkému podílu prchavé hořlaviny (až poloviční oproti černému, či hnědému uhlí) je spalování agropaliv hygienicky i ekologicky závadné.

V ČR by zdroj zpracovávající fytomasu přímým spalováním s výkonem nad 1MW téměř jistě porušoval zákon 86/2002 Sb. Jsou známy možnosti snižování emisí přídavkem uhlí, ty ale vytvářejí z popela toxický odpad. Existují způsoby úpravy topeniště a řízení spalování vhnáním kyslíku, ty jsou ale, stejně jako práce s plazmou, neúměrně nákladné.

Je určitě vhodné respektovat politiku EU a řídit se principem předběžné opatrnosti, omezit zdroje zvyšující objem CO₂ v atmosféře, tím zamezit obecně známým následkům.

Zemědělství prvovýrobci se mohou s předstihem připravit na nový druh poptávky. Tím je výroba pohonných hmot, tepla a elektrické energie. V návaznosti na má šetření bych byl rád, kdyby se tak nedělo prostřednictvím přímého spalování. Východiskem mohou být řešení na principu anaerobní digesce, zdokonalená mokrá či suchá fermentace, nebo rychlá pyrolýza s výrobou oleje.

6. Summary

For 2010 the European Union has a goal to increase the share of renewable energyware to 12%. For 2020 the goal is 20%. One of visions to reach this is to raise the share of solid biofuels. Politicians all over ideological spectrum collectively propagate, that farming and waste management sector industry has developed ways to produce solid recovered fuels with reliable qualities, which are used successfully regarding economic and environmental aspects.

One of prerequisites to reach this will be to achieve the standardization of solid biofuels. This leads to a need for flexible market, which is attainable only by common understanding concerning terminology, sampling and test methods.

European energetically non-intensive industries and settlements are looking for ecologically friendly alternative fuels in order to save fossil fuels. And by doing so, enforce the development of fitting technical norms to facilitate the meeting of offer and demand for the product. Pressed biofuels like pellets are today playing the key role for the small house market as well as for large scale coal substitution in local power plants.

The thesis is a part of scientific contemplation MSM 06/2/4a solved by professors S.Kužel and L.Kolář and is trying to answer the question: "Is combustion of solid biofuels ecologically friendly?"

Anotace

Pro rok 2010 si Evropská unie EU klade za cíl zajistit 12% energie z obnovitelných zdrojů. Pro rok 2020 se tento požadavek zvyšuje na 20%. Jednou z vizí, jak chce EU těchto cílů dosáhnout, je standardizace v oblasti pevných biopaliv. Pokud se záměr podaří, můžeme očekávat pružnější trh s danou komoditou a větší míru jejího využití k energetickým transformacím.

Obsahem předkládané diplomové práce je získávání dílčích podkladů pro prof. S.Kužele a prof. L.Koláře v rámci jimi řešeného výzkumného záměru *MSM 06/2/4a*. Podíl mnou zpracovávané diplomové práce na výzkumném záměru byl ve sběru žádaných vzorků, měření jejich požadovaných veličin dle norem, předložení výsledků a formulace závěru pro danou dílčí oblast výzkumu. Pracoval jsem na desíti vzorcích, dlouhodobě zjišťoval rozsáhlé množství veličin a veškerá měření prováděl na žádost Ing. Štindla v šesti opakováních pro kvalitní statistickou průkaznost. V práci předkládám velké množství logicky utříděných dat, jejichž interpretací budou moci prof. S. Kužel a prof. L. Kolář zaujmout svá rozhodnutí.

Obecně lze říci, že se zde zabývám tematikou spalování fytomasy, jako obnovitelného zdroje energie, především ale technickou stránkou jejího využití. Hlavním zadáním je vyjádřit se, je-li biomasa energeticky analogická hnědému uhlí, případně se vyjádřit k využití fytomasy jako jeho substituce.

7. Klíčová slova

Česky

pevná obnovitelná paliva
perzistentní organické polutanty
elementární složení
spaliny

Anglicky

SRF, Solid Recovered Fuels
POP, persistent organic pollutants
elemental composition
combustion products

8. Přehled použité literatury

Cituji v číselné posloupnosti dle ČSN ISO 690 a ČSN ISO 690-2.

- [1] KLIMEŠ, F, et al. *Http://www.kraj-jihocesky.cz/* [online]. [2004] , 2004 [cit. 2006-11-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.krajjihocesky.cz/file.phpiew%5D=0>>.
- [2] Gibson, M. A., Wilson R. S., Thomas S. *Long-term total solar irradiance variability during sunspot cycle 22*, 2001, ISBN: 3540423885.
- [3] PLAMÍNKOVÁ, J. Nehodlám podléhat politickým tlakům. *Odpady*. 2004, č. 3, s. 9-11.
- [4] SIMON, L. J. *Theory of Population and Economic Growth*, 1986, ISBN: 0631144277.
- [5] SIMON, L. J. *The Resourceful Earth: A Response to the Global 2000 Report*. 2000, ISBN: 0631134670.
- [6] SIMON, L. J., *The Ultimate Resource 2*, 1996, ISBN: 0691042691.
- [7] *Předběžná česká technická norma, Tuhá biopaliva – Terminologie, definice a popis*, ČSN P CEN/TS 14588, 83 8200.
- [8] HANSEN, J., *Global warming in the twenty-first century: an alternative scenario*, ISBN: 0679747052 .
- [9] BOLIN, Bert. The Kyoto Negotiations on Climate Change: A Science Perspective. *Science*. 1998, no. 279, s. 330-331.
- [10] HANSEN, J.E., LACIS, A.A.. Sun and dust versus greenhouse gases: An assessment of their relative roles in global climate change. 1990 *Nature* no. 346, s. 713-719.
- [11] HANSEN, J., M. SATO, A. LACIS, R. RUEDY, I. TEGEN, E. MATTHEWS. Perspective: Climate forcings in the industrial era. 1998, *Science* no. 95, s. 53-58.
- [12] HANSEN, J., M. SATO, R. RUEDY. Radiative forcing and climate response. *Geophys*. 1997 no. 102, s. 31- 64.
- [13] HANSEN, J., M. SATO, R. RUEDY, LACIS A., OINAS V. Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. 2000. *Science* no. 97, s. 75-80.
- [14] HOUGHTON J.T., L.G. FILHO, HARRIS, *Atmospheric Chemistry*, 2004, ISSN 0167-7764.
- [15] MALAKOFF, D. House Wants More Bidders for Lab Contracts, 1997. *Science*, no. 278, vol. 20-28.
- [16] MANN, M.E., BRADLEY, R.S, HUGHES, M.K. *Northern Hemisphere temperatures uncertainties, and limitations*, 1999, ISBN 26 759-762.
- [17] WIGLEY, T.M.L. *Saved warming*, 1998, ISBN 2285-2288.

- [18] GEMRICH, J. Komplexní pohled na Solid Recovered Fuels – normalizace, legislativa, emise. 2006 *Odpady*, s. 7-9.
- [19] SCHEER, H., *Energy Autonomy - A New Policy for Renewable Energy*. 2005, ISBN 3-88897-390-2.
- [20] SCHEER, H., *Renewable Energy for a Sustainable Global Future*, 2004, ISBN 1-84407-075-1.
- [21] SCHEER, H., *A Solar Manifesto*, 2005, ISBN 1-90291-651-4.
- [22] VÁŇA, J., *Biomasa pro energii a technické využití*, 2005, ISSN: 1801-2655.
- [23] SMITH A., *An Inquiry into the Nature and Causes of the Wealth of Nations*, 1776.
- [24] PĚGRÍMEK, R., VALÁŠEK, V., Analytical support for coal technologies, *Acta Montanistica Slovaca*, 1998, vol. 3, p. 218-225, ISSN 1210-4922.
- [25] CHRISTIANOVÁ A., Potřebujeme jiný přístup, než na jaký jsme si v odpadářské branži zvykli, *Odpady*, 2006, vol 9, s. 11-12, ISSN 1210-4922.
- [26] KRÁSNÝ, O., Výroba briket ze zemědělského odpadu, *Odpady*, 2006, vol 9, s. 11-12, ISSN 1210-4922.
- [27] Drs, M., , ústní sdělení, 2006.
- [28] Dvořák, J., ústní sdělení, 2006.
- [29] ANDERT, D., *Grass utilization for energy purposes*, 2005, research project QF4179.
- [30] PETŘÍKOVÁ, V., SLADKÝ, V., STRAŠIL, Z., *Energetické plodiny*, 2006, ISBN 80-86726-13-4.
- [31] HONZÍK, R., S energií do budoucnosti, *Úroda*, 2005, vol.11, s. 32-37, ISSN 0139-6013.
- [32] ALAKANGAS, E., *The European pellets standardisation*, -European Pellets Conference 2004. 3 - 4.3.2004, Wels Austria, Proceedings, p. 47 - 54.
- [33] ALAKANGAS, E., VALTANEN, J., LEVLIN, J-E., *Classification, specification and quality assurance for solid biofuels*, *Bioenergy in Wood Industry 2005 - International Bioenergy Conference and Exhibition- 12-15 September 2005*. Jyväskylä. Finland. p. 307-312.
- [34] ALAKANGAS, E., LEVLIN, J.- & VALTANEN E., J. *Fuel Specification and Classes*, International Conference - Standardisation of solid biofuels, 6-7 October 2004, Leipzig, Germany, p. 57 - 66.

- [35] CEN/TS 15234, *Solid biofuels - Fuel Quality Assurance*, Working document NI 17, January 2005, Final draft for voting. 40 p.
- [36] CEN/TS 14588:2003 E - *Solid biofuels - Terminology, definitions and descriptions*. European Standardisation Committee for Standardization. Time 2003. 30 p.
- [37] CEN/TS 14961:2005 (E). *Solid biofuels - Fuel Specification and Classes*. CENTC 335 - Solid biofuels. April 2005. 40 p.
- [38] VALTANEN, J., ALAKANGAS, LEVLIN, E., *Quality assurance of solid biofuels*. International Conference - Standardisation of solid biofuels, 6-7 October 2004. Leipzig, Germany, p. 67 - 76.
- [39] BERANOVSKÝ, J., MACHOLDA, F., TRUXA, J., *Energie biomasy*, 2005.
- [40] CARNOT, N., *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu*, 1824.
- [41] CVACHOVEC, F., KOMÁREK, M., VIŽĎA, F., *Termika a mechanika*, 1999.
- [42] VEGT, A.K. , GOVAERT L.E., *Polymeren van keten tot kunstof*, ISBN 90-407-2388-5.
- [43] POKORNÝ, J., JIRKA, V., LHOTSKÝ, R., *Využití obnovitelných zdrojů energie*, ISBN 978-80-7040-941-1.
- [44] GLORIUS, T., *Waste Treatment Solid Recovered Fuels*, 2003.
- [45] PRETZ, T., *State of the art in sensor based sorting of waste*, 2006.
- [46] NEWMANN, N. *Emission control Cement plants*, 2003.
- [47] BACCINI, P., BRUNNER, P.H., *Metabolism of the Anthosphere*, 1991, *Springer Verlag*, , vol.31, s. 114-137, ISSN 0639-9504.
- [48] FEHRINGER, R., RECHTBERGER, H. BRUNNER, P.H., *Positivliste für Reststoffe in der Zementindustrie: Methoden und Ansätze (PRIZMA)*, 1999, Technische Universität Wien.
- [49] FLAMME, S., *Energetische Verwertung von Sekundärbrennstoffen in industriellen Anlagen – Ableitung von Maßnahmen zur umweltverträglichen Verwertung*, 2002, Münster.
- [50] NORTON, N., *Arbeitshilfe Stoffflussanalyse bei abfallrechtlichen Beurteilungsfragen*, 2000, Düsseldorf.
- [51] ALWAST, H., *Abfallverwertung in Industrieanlagen*, 2000, Düsseldorf.
- [52] FUNKE, W., FLAMME, S., *Auswirkungen von Schwermetall-Input-Spitzen auf den Schwermetall - Output in Feuerungsanlagen, 8. Münsteraner Abfallwirtschaftstage*, 2003, Münster.

- [53] NORTON, N., *Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken, Prognos for the Environmental Ministry of NRW*, 2003, Düsseldorf.
- [54] MEIJ, R., *Emissies naar de lucht van micro-en spoorelementen bij kolengestookte eenheden in Nederland*, 1999, Arnhem.
- [55] RYK, L., elektronická korespondence, 2003.
- [56] NORTON, N., *Güte- und Prüfbestimmungen für Sekundärbrennstoffe, Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe*, 2001, Cologne.
- [57] PIRRELI, L., elektronická korespondence, 2003
- [58] EIBEC, B., *Draft Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants*, 2003, p.468, Seville.
- [59] VELZEN, D., LANGENKAMP, H., *Mercury in Waste Incineration*, 1999, EUR report No.18978.
- [60] NORTON, N., *Klärschlamm Entsorgung in Europa*, 2001, Ministry of Environment and Nature Conservation , Düsseldorf.
- [61] GLORIUS, T., *Entwicklungen bei der Sekundärbrennstoffproduktion der RWE Umwelt AG*, 2004, Abfallkolloquium, Freiberg 01.-02.10.04.
- [62] SCHNEIDER, M., *Auswirkungen des Abfalleinsatzes in der Zementindustrie auf die Produktqualität*, 2000, 13th Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft, Aachen.
- [63] THEUNIS, J., *Energetische valorisatie van hoogcalorische afvalstromen in Vlaanderen: uitstoot van zware metalen*”, 2003, Vito.
- [64] SLOOT, H. A., *Environmental Criteria for Cement Based Products, Phase I: Ordinary Portland cement*, 2001, ECN, Petten.
- [65] KÁRA, J., ANDERT, D., KOPNICKÁ, A., *Propočet variantních ekonomických parametrů kotelny na slámu*, S-1650/11/95, VÚZT Praha, 1995, 38 s.
- [66] KÁRA, J. a kol., *Využití biomasy a zemědělských odpadů*, Z-AD 1092/2, VÚZT Praha, 1992, 102 s.
- [67] PASTOREK, Z., *Využití biomasy k energetickým účelům v zemědělství.: Obnovitelné zdroje energie*, FCC Public Praha, 1994, s. 127 – 142.
- [68] SLADKÝ. V., *Dálkové vytápění biomasou na venkově*, 4/94 UVTIZ, Praha 1994, 66 s.
- [69] SLADKÝ. V., *Příprava paliva z biomasy*, UVTIZ, Praha 1996, 50 s.
- [70] SLADKÝ. V., *Novinky ve zpracování a spalování biopaliv*, UVTIZ, Praha 1998, 52 s.

- [71] Kolektiv autorů, *Sborník z konference Biomasa pro energii v obcích a městech ČR*, CZ BIOM, Praha 1998, 66 s.
- [72] JANEČEK A., ULLMANN. B., *Obce a zdroje energie*, MMR, Praha 2001, 71 s.
- [73] Kolektiv autorů, *Využití biomasy pro energetické účely*, 1997, knižnice ČEA, Praha.
- [74] TRNOBRANSKÝ, K., Energetické využití dřevních odpadů spalováním a zplyňováním, *Topenářství instalace*, vol. 2/96. s. 48-51.
- [75] SUNDQUIST, J.-O.; FINNVEDEN, G.; SUNDBERG, J. *Syntes av systemanalyser av avfallshantering*. 2002, ISBN 1491-20103.
- [76] SUNDQUIST, J., BAKY, A.; BJÖRKLUND, A., *Systemanalys av energiutnyttjande från avfall – utvärdering av energi, miljö och ekonomi*, 1999.
- [77] SVENSK, R., *Avfallshantering 2005*, 2005, Årsskrift,.
- [78] GIULIANO, M., CERNUSCHI, S., GROSSO, M., The Flux and Mass Balance of PCDD/F in a MSW Incineration Full Scale Plant, *Chemosphere*, 2001, no. 43, vol. 47, s. 743-750.
- [79] GIULIANO, M., CERNUSCHI, S., GROSSO, M., PCDD/F Mass Balance in the Flue Gas Cleaning Units of a MSW Incineration Plant, *Chemosphere* 2002, no. 46, vol. 49, s. 1321-1328.
- [80] SAKAI, S.I., HAYAKAWA, K., TAKATSUKI, H., Dioxin-Like PCBs Released From Waste Incineration and Their Deposition Flux, *Environ. Sci. Technol.* 2001, no. 35, vol. 18, s. 3601-3607.
- [81] ABAD, E., ADRADOS, M.A., Dioxin Abatement Strategies and Mass Balance at a Municipal Waste Management Plant, *Environ. Sci. Technol.* 2002, no. 36, vol. 1, s. 92-99.
- [83] HAMAI, M., KONDOH, M., YAMAGUCHI, M., MORI, S., Emission characteristics of dioxins from RDF during incineration in internal-circulation-type fluidized bed boiler, 2000, *Health & Safety*, s. 459-467.
- [84] SHIN D., CHOI, S., Evaluation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin/Dibenzofuran (PCDD/F) Emission in Municipal Solid Waste Incinerators, 1999, *Environ. Sci. Technol.*, no. 33, vol. 15, s. 2657-2666.
- [85] NOSKIEVIČ P., *Spalování uhlí*, 1993, VŠB-TU Ostrava , Ostrava.
- [86] NOSKIEVIČ P., *Biomasa a její energetické využití*, 1996, VŠB – TU Ostrava, Ostrava.
- [87] ČSN 44 1351. *Stanovení prchavé hořlaviny*.

- [88] DUFKA, J. *Vytápění netradičními zdroji tepla*, 2003, Praha.
- [89] Poradenské středisko České energetické agentury. *EkoWATT* [online]. 2007 [cit. 2007-01-13]. Dostupný z WWW: <www.ekowatt.cz>.
- [90] ENERGY CENTRE ČESKÉ BUDĚJOVICE. *Informační materiál* [online]. 2004 [cit. 2006-06-22]. Dostupný z WWW: <www.eccb.cz>.
- [91] FUELL CELLS 2000, *Breakthrough Technologies Institute* [online]. 2005 [cit. 2006-06-22]. Dostupný z WWW: <www.fuelcells.org>.
- [92] KOPETZ, H., *BIOM CZ : Strategie využití biomasy* [online]. 1998 [cit. 2006-09-09]. Dostupný z WWW: <www.biom.cz>.
- [93] HOLOUBEK, I. a kol. *Podklady pro důvodovou zprávu pro ratifikaci Protokolu POPs*, 1999, TOCOEN, Report, no. 151.
- [94] HRBÁČEK, J. *Práce Ústavu pro výzkum paliv*, 1964, UVP svazek 9., Praha .
- [95] KLOBUŇÍK L. *Pelety palivo budoucnosti*, 2003, Sdružení Harmonie, České Budějovice.
- [96] Otevřená encyklopedie. *Wikipedia* [online]. 2007 [cit. 2007-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://wikipedia.org/>>.
- [97] ADAMEC, et al. *DÚ 04 – Analýza toxických a genotoxických účinků reálných směsí emitovaných z dopravy : CDV* [online]. 2006 [cit. 2006-12-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.cdv.cz/text/szp/13904/zprava13904/2004/du04.pdf>>.
- [98] SFC. *Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food, SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final* [online]. 2002 [cit. 2007-03-13]. Dostupný z WWW: <http://europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/out153_en.pdf>.
- [99] SFC. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects, SCF/CS/CNTM/PAH/29 ADD1 Final* [online]. 2002 [cit. 2006-12-28]. Dostupný z WWW: <http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf>.
- [100] HOLOUBEK, I., et al. *Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice*, 2003, Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 249, Brno.
- [101] HOLOUBEK, I., et al. *Návrh Národního implementačního plánu pro Implementaci Stockholmské úmluvy v České republice*, TOCOEN REPORT No. 252, 2004, Brno.

9. Přílohy

Příloha 1: *Noskievičovo třídění spalin*

Sloučeniny síry	anorganické	oxidy síry (celkový obsah, suma) kyselina sírová (mlha), sirovodík, sirouhlík, jiné anorganické sloučeniny síry	oxid siřičitý, oxid sírový
	organické	thioly (merkaptany, např. methanthiol), dimethylsulfid, dimethyldisulfid, jiné organické sloučeniny síry	
Sloučeniny dusíku	anorganické	oxidy dusíku (celkový obsah, suma) kyselina dusičná, amoniak, dusitany, kyanovodík, kyanidy, peroxodusičnany, jiné anorganické sloučeniny dusíku	oxid dusnatý, oxid dusičitý, oxid dusný
	organické	aminy, peroxyacetylnitrát, dimethylformamid, jiné organické sloučeniny dusíku (rozpuštědla)	
Sloučeniny halogenů	anorganické	fluor, fluorovodík, fluorid křemičitý, chlor, chlorovodík, brom, jiné anorganické sloučeniny halogenů	
	organické	chlorované uhlovodíky (např. DDT, trichlorethylen, perchlorethylen, chlorbenzen, chloroform), trifluormethan, jiné organické sloučeniny halogenů	
Sloučeniny uhlíku	anorganické	oxidy uhlíku	oxid uhelnatý, oxid uhličitý
	organické	uhlovodíky alkoholy (methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylenglykol), fénol, kresol, xylenon, ethery a estery, aldehydy a ketony, organické kyseliny, benzen a jeho deriváty, jiné organické sloučeniny a směsi (mlhy a páry olejů apod.)	alifatické, nasycené i nenasycené, aromatické (benzen, toluen, xylene), alicyklické, polycyklické a heterocyklické
Jiné plynné a kapalné znečišťující látky (sloučeniny kovů jako arsenovodík, oxid arsenitý a řada jiných)			

Zdroj: [86]

Příloha 2: *Noskievičovo popis spalin*

SO ₂ (oxid siřičitý), kyselý aerosol	dráždivý zápach, způsobují akutní i chronickou bronchitidu, ovlivňují smyslové a dýchací funkce, snížení plicních funkcí u dětí, zvýšení respirační chorob u dospělých
CO (oxid uhelnatý)	při vysoké koncentraci působí blokádu hemoglobinu a dochází k buněčné hypoxii, nebezpečí u lidí trpícími srdečními chorobami
NO _x (oxidy dusíku, NO, NO ₂)	štiplavý zápach (NO ₂), zvýšení činnosti plicních enzymů, zvyšuje nebezpečí vzniku plicního edému (astmatici), nebezpečí změny plicních funkcí
TZL (tuhé znečišťující látky)	nebezpečí malých částic obsahujících TK a různé uhlovodíky (frakce pod 10 μm), usazují se v plicních sklípcích. Nebezpečí částic pod 0,1 μm klesá (molekuly plynu)
TK (těžké kovy, např. As)	As: ovlivnění metabolismu tuků a cukrů, bolesti hlavy, závratě, poruchy trávení až křeče v břiše, ekzémy, vřídky
domovní odpad, PET lahve, uhelné kaly, chem. ošetřené dřevní hmoty	
PCDD/PCDF (polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany)	již při nízké koncentraci poškozuje periferní nervy, játra, způsobuje poruchy metabolismu tuků, silně mutagenní a karcinogenní
PCB (polychlorované bifenyly)	již při nízké koncentraci poškozuje a dráždí dýchací cesty, spojivky, způsobuje poškození jater, podporuje nádorové onemocnění

PAH (polycyklické aromatické uhlovodíky, např. benzo(a)pyren)	již při nízké koncentraci poškozují dráždí sliznice, mutagenní, karcinogenní (rakovina plic)
Ostatní aromatické uhlovodíky (např. Styren, Benzen, Fenol)	způsobuje útlum centrální nervové soustavy (CNS), dráždí dýchací cesty, poškozují kostní dřeň, poruchy krevetvorby, očních nervů
Chlor, Fluor - benzeny	již při nízké koncentraci poškozují dýchací cesty a kůži, dráždí oči, vyvolává bolesti hlavy a závratě, poškozují ledviny a játra, vyvolává změny krevního obrazu
TK (těžké kovy, např. As, Cd, Cr, Hg, Pb)	As: ovlivnění metabolismu tuků a cukrů, bolesti hlavy, závratě, poruchy trávení až křeče v břiše, ekzémy, vřídky; Cd: pálení v hrdle a sucho v ústech, poruchy ledvin, Cd zaměnitelný v těle za Ca = nebezpečí postižení kostí; Cr: ovlivňuje dýchací cesty, dráždí kůži, vyvolává ekzémy, karcinogen plic; Hg: poškození CNS, poškození kůže, poškození zažívacích traktů, nebezpečí par rtuti; Pb: vliv na krevetvorbu, poškození periferní nervový systém, reprodukční funkce
HCN	inhibuje (utlumuje) více než 40 enzymů a tím zneumožňuje tkáňové dýchání
CO (oxid uhelnatý)	při vysoké koncentraci působí blokádu hemoglobinu a dochází k buněčné hypoxii, nebezpečí u lidí trpícími srdečními chorobami
SO ₂ (oxid siřičitý), kyselý aerosol	dráždivý zápach, způsobují akutní i chronickou bronchitidu, ovlivňují smyslové a dýchací funkce, snížení plicních funkcí u dětí, zvýšení respirační chorob u dospělých
NO _x (oxidy dusíku, NO, NO ₂)	štiplavý zápach (NO ₂), zvýšení činnosti plicních enzymů, zvyšuje nebezpečí vzniku plicního edému (astmatici), nebezpečí změny plicních funkcí
TZL (tuhé znečišťující látky)	nebezpečí malých částic obsahujících TK a různé uhlovodíky (frakce pod 10 μm), usazují se v plicních sklípcích. Nebezpečí částic pod 0,1 μm klesá (molekuly plynu)

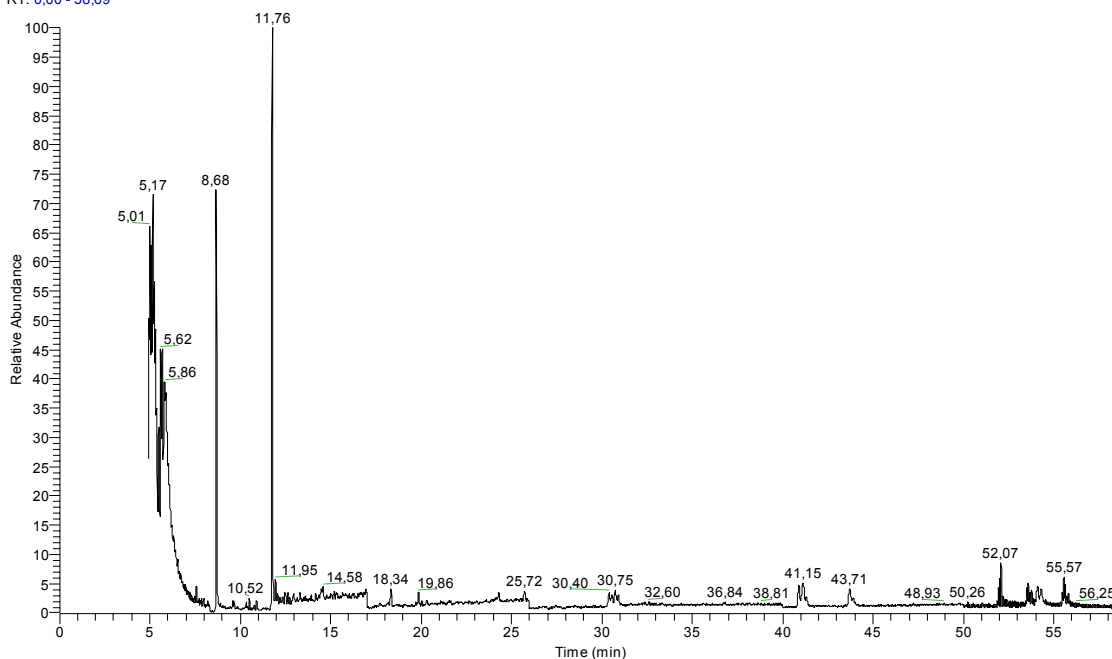
zdroj: [86]

Příloha 3: Chromatografie podvorku H9S1-7

D:\Data_GCQ_2006\Ku4_1003
0

03.10.2006 15:46:04

RT: 0,00 - 58,69



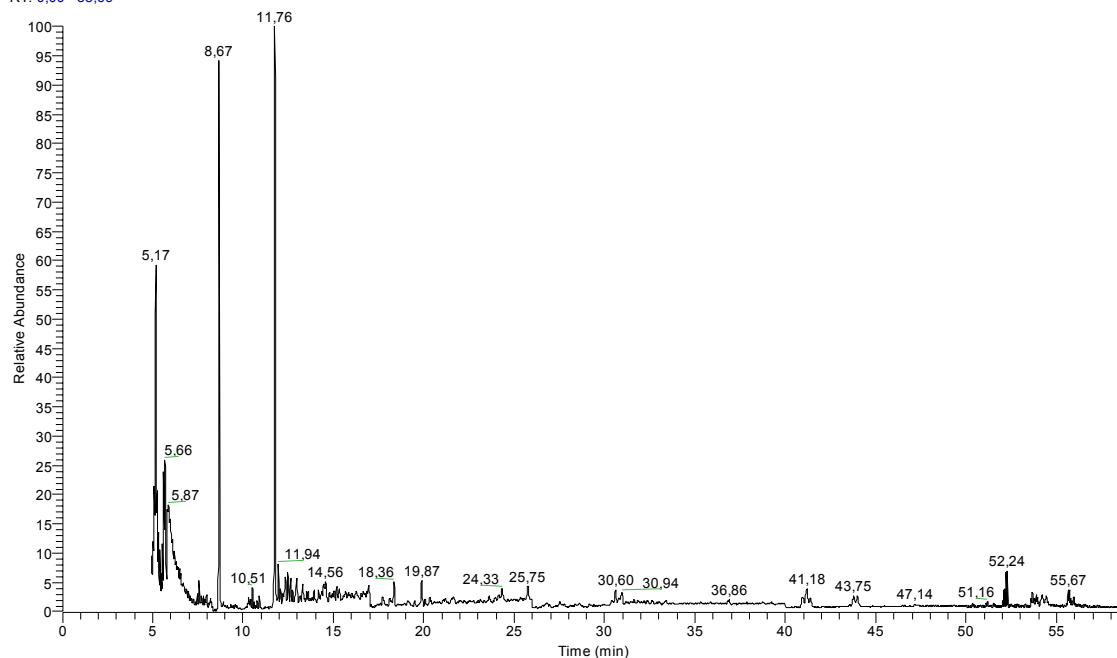
Zdroj: spolupráce s Ing. Růžičkovou

Příloha 4: Chromatografie podvorku Ř-4

D:\Data_GCQ_2006\Ku6_1004
0

04.10.2006 15:21:47

RT: 0,00 - 58,69



Zdroj: spolupráce s Ing. Růžičkovou

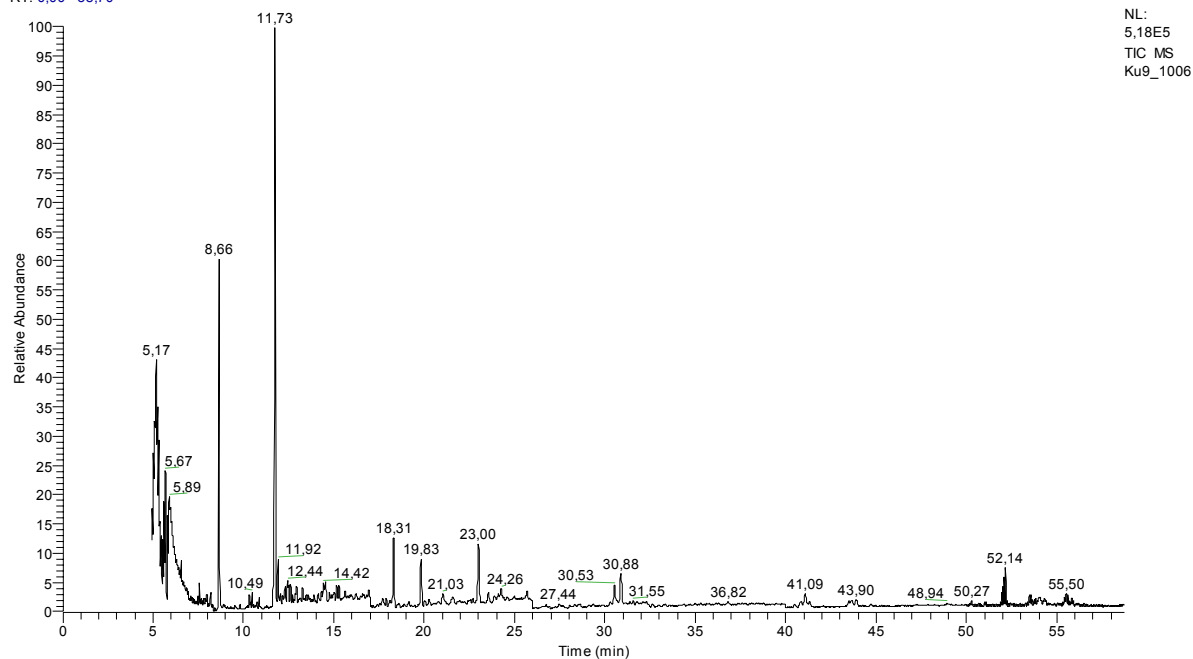
Příloha 5: Chromatografie podvzorku OV-2

D:\Data_GCQ_2006\Ku9_1006

06.10.2006 13:08:38

0

RT: 0.00 - 58.70



Zdroj: Spolupráce s Ing. Růžičkovou

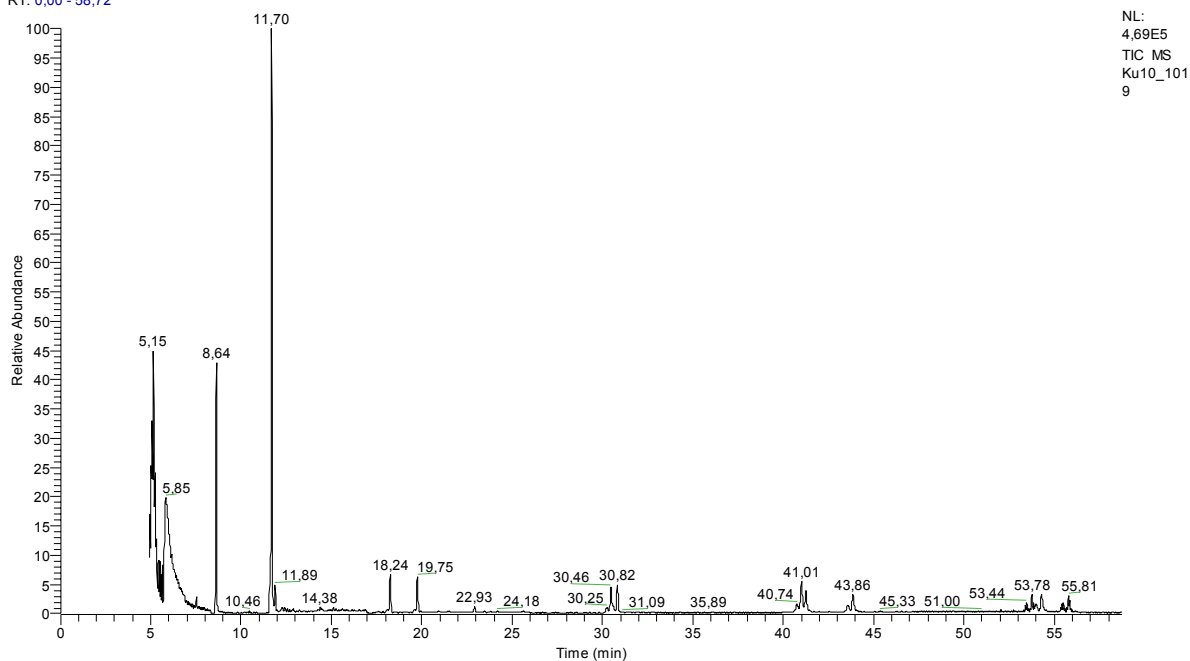
Příloha 6: Chromatografie podvzorku PO-2

D:\Data_GCQ_2006\Ku10_1019

19.10.2006 10:04:44

0

RT: 0.00 - 58.72



Zdroj: Spolupráce s Ing. Růžičkovou

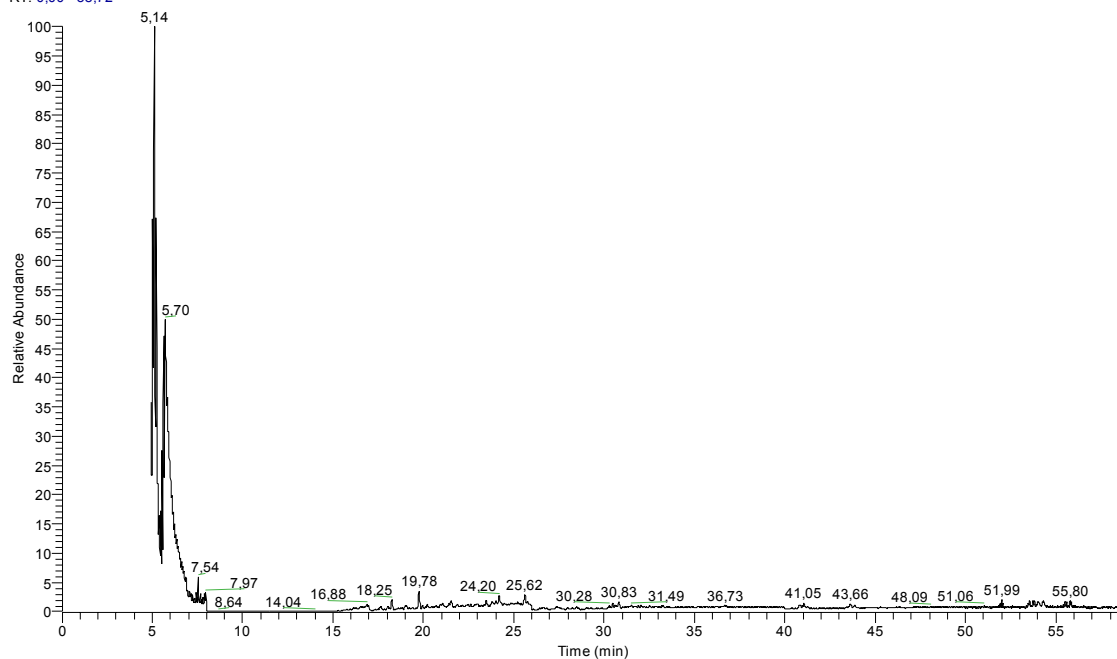
Příloha 7: Chromatografie podvorku S-6

D:\Data_GCO_2006\Ku18_1103

03.11.2006 13:03:13

0

RT: 0,00 - 58,72



Zdroj: Spolupráce s Ing. Růžičkovou

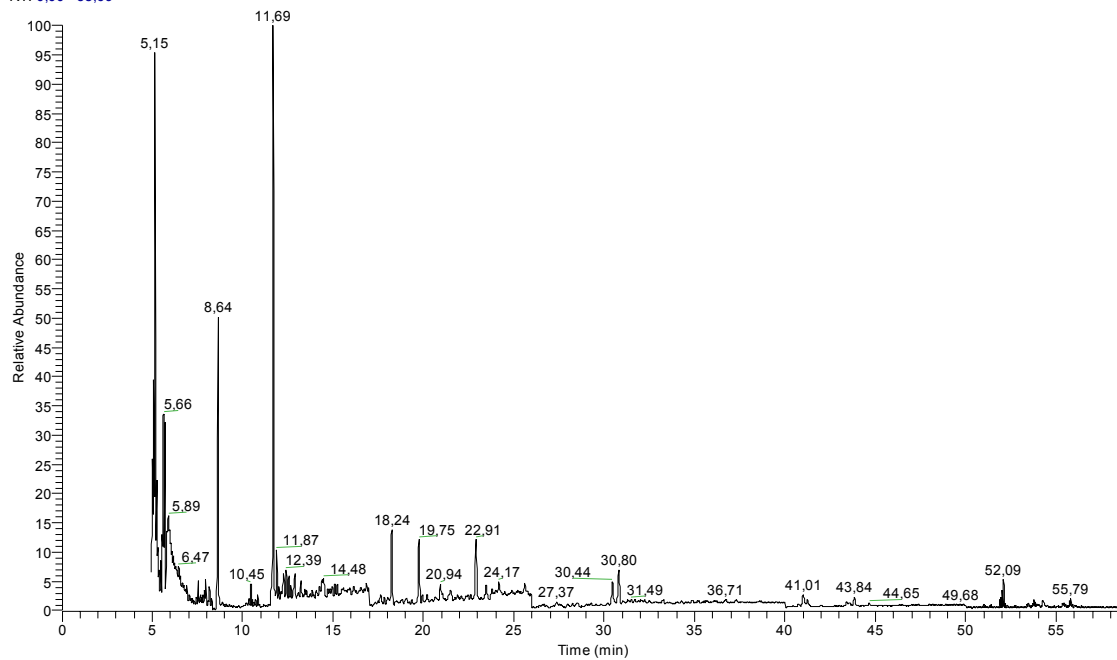
Příloha 8: Chromatografie podvorku T-5

D:\Data_GCO_2006\Ku11_1019

19.10.2006 11:10:40

0

RT: 0,00 - 58,69



Zdroj: Spolupráce s Ing. Růžičkovou