

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidní  
vrstvě písku**

**Diplomová práce**

**Autor práce: Bc. Jitka Bludská**

**Vedoucí práce: Ing. Miroslav Punčochář DSc. CSc.**

**Konzultant: Ing. Michael Pohořelý, Ph D.**

© 2013 ČZU v Praze

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidní vrstvě písku" jsem vypracoval(a) samostatně pod vedením konzultanta a vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 12.4.2013

---

### **Poděkování**

Ráda bych touto cestou poděkovala panu Ing. Miroslavu Punčochářovi DSc. CSc., Ing. Michaelu Pohořelému, Ph D. za věcné připomínky a průběžnou konzultaci diplomové práce, dále pak ostatním členům Ústavu chemických procesů AV ČR podílejícím se na experimentu. Chtěla bych také poděkovat Technologické agentuře České republiky, za jejíž podpory mohl být projekt BROZEN č. TA01020366 realizován.

# Spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidní vrstvě písku

## Contaminated Corn Straw Incineration in a Fluidized Bed of Sand

### Souhrn

Diplomová práce se zabývá problematikou spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidním loži křemičitého písku. V teoretické části práce je zpracována literární rešerše na řešené téma, blíže je charakterizována biomasa, její fyzikální a chemické vlastnosti jako paliva a vlastnosti popela ze spalování biomasy. Všechny uvedené kapitoly jsou publikovány s důrazem na nedřevní biomasu, jelikož právě do této kategorie spadá řešená kukuřičná sláma. V rámci diplomové práce je řešena kontaminovaná biomasa, v následující kapitole je proto blíže popsána technologie remediace a stabilizace, respektive problematika pěstování energetických plodin na kontaminované půdě. Dále je charakterizováno spalování v obecné rovině a spalování ve fluidním loži. Závěrem teoretické části je zpracována legislativa týkající se ochrany životního prostředí a právní předpisy a normy využitelné při aplikaci popela ze spalování kontaminované kukuřičné slámy na zemědělskou půdu.

V experimentální části je podrobněji popsáno spalovací zařízení, na němž byl proveden experiment spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidní vrstvě písku za optimalizovaných procesních podmínek. Detailně jsou shrnuty experimentální podmínky a specifikovány analytické postupy stanovení jednotlivých sledovaných a diskutovaných polutantů.

Výstupem práce jsou výsledky naměřené během experimentu, jejich zhodnocení a diskuze. Na závěr jsou naměřené výsledky posuzovány dle limitních hodnot daných platnou legislativou ochrany ovzduší, je diskutována distribuce těžkých kovů mezi jednotlivé výstupní frakce a řešení využití popela ze spalování kontaminované biomasy.

**Klíčová slova:** biomasa, fluidní spalování, těžké kovy, kukuřičná sláma

## **Summary**

This Master Thesis is dealing with the contaminated corn straw incineration in a fluidized bed of sand. There is a literature research worked out in the theoretical part, in more detail is the biomass characterized, its physical and chemical properties as a fuel and properties of ash from the biomass incineration. All the chapters mentioned are published with the emphasis on herbaceous biomass, because that's the category where the corn straw belongs to. Within the master thesis is discussed the contaminated biomass, in the following chapter is therefore a bit closer described the technology of remediation, or more precisely the problem of growing the energy crops on the contaminated sites. Further is generally characterized the incineration and the fluidized bed incineration. In conclusion of the theoretical part is elaborated the legislation regarding to the environmental protection and the legal regulations and norms possibly used by the application of the ash like the fertilizers on the agriculture soil.

In the experimental part is given the detailed description of the incineration facility used for the experiment with corn straw incineration in fluidized bed of sand in the optimized processing conditions. The experimental conditions are summarized and the analytic methods used for determination of discussed pollutants are specified.

Outcome of the thesis are the data gained during the experiment, their evaluation and discussion. In conclusion the measured results are assessed by the limit values of concentration permitted by legislation of air pollution, distribution of heavy metals within the output fraction and the utilization of the ashes are discussed.

**Keywords:** biomass, fluidized incineration, heavy metals, corn straw

# OBSAH

1	Úvod .....	1
2	Cíl práce.....	2
3	Rešerše.....	3
3.1	Biomasa.....	3
3.1.1	Fyzikální a základní vlastnosti .....	5
3.1.2	Chemické vlastnosti paliva.....	7
3.1.3	Chemické vlastnosti popela.....	9
3.1.4	Kukuřice .....	10
3.2	Remediace .....	13
3.2.1	Rostliny s vysokou schopností akumulace.....	14
3.2.2	Rychle rostoucí rostliny.....	15
3.2.3	Kukuřice pro remediace .....	17
3.3	Spalování.....	17
3.3.1	Spalování biomasy .....	17
3.3.2	Spalovací zařízení.....	19
3.3.3	Fluidní spalování .....	19
3.3.6	Bilance těžkých kovů .....	23
3.4	Legislativa .....	24
3.4.1	Zákony, vyhlášky, prováděcí předpisy.....	25
3.4.2	Podmínky aplikace popela z biomasy na zemědělské půdě .....	27
4	Experimentální část .....	29
4.1	Fluidní spalovací kotel .....	29
4.2	Experimentální podmínky.....	30
4.3	Bilance.....	31
4.4	Analytické postupy.....	33
4.4.1	<i>Těžké kovy v palivu</i> .....	33
4.4.2	<i>Spaliny</i> .....	33
4.4.2.1	<b>O<sub>2</sub></b> .....	35
4.4.2.2	<b>CO</b> .....	35
4.4.2.3	<b>Těžké kovy</b> .....	35
4.4.2.4	<b>SO<sub>2</sub></b> .....	36

<b>4.4.2.5 Plynné chloridy</b> .....	36
<b>4.4.2.6 Tuhé znečišťující látky</b> .....	36
5 Výsledky a diskuze .....	38
5.1 Biomasa .....	38
5.2 Emise .....	39
5.3 Hmotová bilance .....	41
5.3.1 Distribuce těžkých kovů .....	41
6 Závěr .....	47
7 Seznam literatury .....	49

# 1 ÚVOD

Energetické využití biomasy se v posledních letech dostává do popředí zájmů nejen odborné, ale také široké veřejnosti. Čím více si svět uvědomuje vyčerpatelnost fosilních paliv, tím více se pozornost obrací k udržitelnějším způsobům získávání energie. Alternativní zdroje jsou jistou možností, jak nahradit fosilní paliva a zároveň se chovat ohleduplně k životnímu prostředí a dodržovat zásady trvale udržitelného rozvoje.

Spalování biomasy v pravém slova smyslu je známo už po staletí. Lokální topeniště využívající dřevo, popřípadě nedřevní rostlinný materiál nebyly dříve zajisté žádnou zvláštností. Se stoupajícím zájmem o ekologii a problematiku globálního oteplování se začaly řešit i průmyslově využívané technologie na spalování biomasy. Jednou z nich je právě technologie spalování biomasy ve fluidním loži. Jedná se o moderní a velmi účinný způsob spalování, který byl poprvé využit v polovině 20. století ve Spojených státech amerických. Již předtím byl výjimečně zkoušen u parních lokomotiv a turbín. Princip samotný je založen na spalování paliva ve fluidním loži (např. křemičitého písku), přičemž palivo získává vlastnosti horké kapaliny.

Pokud budeme nahlížet na spalování biomasy z hlediska produkce skleníkových plynů, zejména CO<sub>2</sub>, můžeme hovořit o ekologicky přijatelné alternativě. Spalování biomasy se vyznačuje tzv. neutrální konverzí CO<sub>2</sub>. To můžeme teoreticky vysvětlit tak, že množství oxidu uhličitého uvolněného během spalování je rovno množství spotřebovaného během růstu rostliny fotosyntetickým dýcháním. Vzhledem k tomu, že kořenový systém zadržuje CO<sub>2</sub> v půdě ještě mnohem déle, představuje pěstování energetické fyto-masy významné vázání oxidu uhličitého z atmosféry.

Kromě příznivého dopadu na životní prostředí má spalování biomasy i jiné výhody – pro agrární sektor znamená pěstování energetických plodin možnost využití půdy nevhodné pro produkci potravin, dále skýtá rozšíření pracovních příležitostí a růst prosperity obcí. Palivo na bázi biomasy obsahuje marginální množství síry, tudíž emise z ní vycházející jsou zanedbatelné. /Kromě toho popel ze spalování biomasy lze v zemědělství využít jako hnojivo s příznivým obsahem vápníku, draslíku, fosforu a hořčíku.

Jak již bylo řečeno dříve, energetické plodiny lze pěstovat na půdách nevhodných pro využití pro potravinářské účely. Půdy v takzvaných okrajových oblastech se uvádějí do klidového stavu zpravidla dotačním zatravněním, což stojí společnost značné finanční prostředky. Pěstování energetických plodin na těchto půdách může tedy přinést nejen úsporu, ale také plnit funkci přirozené údržby krajiny, protierozní ochrany půdy a minimalizaci úniku dusičnanů z půdy do spodních a povrchových vod. Dle údajů Ministerstva životního prostředí se rozloha takovýchto půd nevhodných pro potravinářské či krmivářské účely pohybuje v hodnotách kolem 500 000 ha orné půdy (Mze, 2012). Energetické plodiny je možné pěstovat také na kontaminovaných půdách. V dlouhodobém horizontu pak dochází k dekontaminaci půdního prostředí. Remediací je již dlouhou dobu známou a výhodnou *in-situ* alternativou revitalizace půd.



## 2 CÍL PRÁCE

Kukuřice je nevýznamnějším zemědělským reziduem. V České republice se tato kulturní plodina pěstuje na 110 tisících hektarech. Prioritou je její využití v potravinářství a krmivářství, avšak v případě kontaminované biomasy je výše uvedené zpracování vyloučeno. Cílem práce bylo zhodnotit dopad spalování kontaminované kukuřičné slámy na životní prostředí. Konkrétně byly sledovány 4 těžké kovy – kadmium, olovo, zinek a měď – ve třech výstupních proudech spalovacího procesu. Úkolem bylo vyhodnotit distribuci těžkých kovů mezi ložový popel, cyklonový a ulétavý popílek a bilanci popelovin. Následně zhodnotit možné využití popela ze spalování nedřevní biomasy, to vše dle legislativních předpisů ČR.

### 3 REŠERŠE

V teoretické práci diplomové práce je řešena problematika energetické biomasy, s důrazem na nedřevní biomasu. V samostatných kapitolách je popsáno využití biomasy k remediačním účelům a ke spalování ve fluidním loži. V poslední kapitole se práce zabývá legislativními požadavky z hlediska ochrany ovzduší. V neposlední řadě je navrženo možné posuzování popela dle současných legislativních předpisů ČR, jelikož současné zákony využití popela ze spalování biomasy doposud neřeší.

#### 3.1 BIOMASA

Biomasa je komplexní biologický materiál pocházející ze žijících, nebo nedávno žijících organismů (Biomass Energy Centre, 2008). Tento biogenní produkt je tvořen biologickými, nebo antropogenními procesy a sestává se z:

1. Přírodních stavebních prvků pocházejících z rostoucí suchozemské nebo vodní biomasy (vznikajících fotosyntézou), nebo jsou výsledkem živočišné (popř. lidské) digesce,
2. uměle vytvořených látek odvozených z výše uvedených přírodních stavebních prvků.

Obecná klasifikace biomasy jako paliva může být založena na odlišnostech v biologických vlastnostech, zdrojích a původu (McKendry, 2002). Obecně můžeme biomasu jako palivo rozdělit do čtyř základních skupin:

1. Primární rezidua: vedlejší produkty pěstování zemědělských plodin a lesního hospodářství (dřevo, sláma, obilí, kukuřice, atd.).
2. Sekundární rezidua: vedlejší produkty zpracování zemědělských plodin a rostlinného materiálu (pily nebo papírny, potravinářský a nápojový průmysl, pecky z ovoce, atd.).
3. Terciální rezidua: vedlejší produkty odvozené z výrobků z biomasy (odpadní dřevo, zbytky z demolice, atd.).
4. Energetické plodiny.

Pokud hovoříme o biomase pro energetické účely, máme často na mysli rostlinnou biomasu. (Biomass Energy Centre, 2008). Energie v ní získaná fotosyntézou může být transformována na teplo, nebo elektřinu i teplo pomocí kombinované výroby elektřiny a tepla (Sims, 2002). Hlavní výhody a nevýhody biomasy jako paliva jsou uvedeny v tabulce 1

Tabulka 1 Hlavní výhody a nevýhody biomasy jako paliva

Výhody	Nevýhody
Obnovitelný zdroj energie	Neúplný obnovitelný zdroj energie pokud zohledníme LCA
Rovnováha v produkci a spotřebě CO <sub>2</sub>	Chybějící klasifikační systém, terminologie a normy
Většinou nízký obsah popela, N, S a vzácných prvků	Nedostatečné znalosti, rozdíly ve složení, vlastnostech a kvalitě
Obvykle vysoký obsah těkavých látek, Ca, H, Mg, O, and P	Většinou vysoká vlhkost, Cl, K, Na, a obsah těžkých kovů
Výborná reaktivita během konverze	Nízká hustota energie
Zmírnění nebezpečných emisí (CH <sub>4</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , těžké kovy)	Potenciální konkurence s rostlinnou a živočišnou produkcí
Zachytávání rizikových komponentů během spalování v popelu	Možné poškození půdy a ztráta diverzity
Velká dostupnost a relativně levné zdroje	Zápach, potenciální znečištění a vyluhování rizikových prvků během skládkování
Zpestření nabídky paliva a energetické bezpečnosti	Možnost nebezpečných emisí během nakládání s teplem
Revitalizace venkova spolu s vytvořením nových pracovních míst	Potenciální technické problémy při nakládání s teplem
Možnost využití oceánů a nekvalitních půd, a revitalizace degradovaných půd	Regionální dostupnost
Odstranění biologických odpadů (obsahujících biomasu)	Vysoké náklady na sběr, transport, uskladnění a předúpravu
Levný zdroj pro produkci sorbentů, hnojiv, neutralizačních prostředků, atd.	Nejisté využití odpadních produktů

*Zdroj: Vassilev, 2008*

Přírodní biomasa je obnovitelným zdrojem energie, přičemž palivo z ní pocházející je stále zdrojem nekomplexním. Jelikož je biomasa považována za čistý zdroj energie díky neutrální konverzi CO<sub>2</sub>, existuje na světě výrazné lobby pro nahrazení fosilních paliv právě

biomasou (Loo, Koppejan, 2008). Zájem o bioenergií jako alternativu za posledních pár let nesmírně narostl hlavně z toho důvodu, že problémy s globálním oteplováním jsou způsobeny především spalováním fosilních paliv. Nicméně, vědecká společnost je posledních pár let pod velkým tlakem, jelikož dopady na životní prostředí z pěstování biomasy pro energetické účely mohou být závažnější než ty z fosilních paliv (Farrell, 2008).

Dva základní aspekty pro použití biomasy jako paliva jsou:

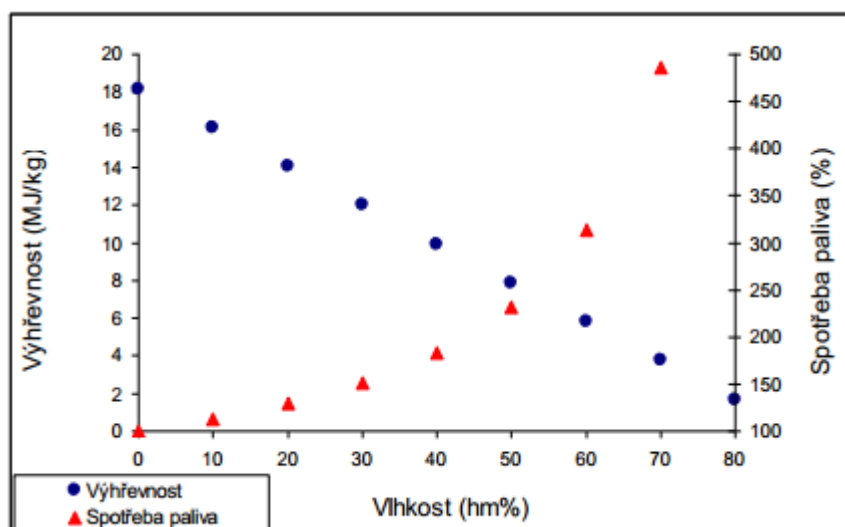
- rozšíření a zlepšení základních znalostí o složení a vlastnostech paliva,
- použití těchto znalostí pro nejvyspělejší a environmentálně bezpečné využití.

Po celém světě byly prováděny četné studie a zejména v posledních dvou letech byly generovány rozsáhlé údaje o biomase a produktech její přeměny. Tyto výsledky poskytují solidní základ pro počáteční databázi, která může být využita pro charakterizaci, následnou klasifikaci a udržitelné využívání biomasy. Z toho důvodu byl vypracován detailní přehled vědecké literatury obsahující více než 280 většinou recenzovaných odkazů a datové kompilace systematizující získané výsledky o biomase (Vassilev, 2009).

Druh biomasy, fyzikální vlastnosti a chemické složení ovlivňují celý proces jejího využití jako paliva. Popis nejvýznamnějších vlastností a jejich účinky jsou popsány v následujících kapitolách.

### *3.1.1 FYZIKÁLNÍ A ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI*

Vlastnosti a kvalita biomasy jako paliva se velice liší. Závisí zpravidla na druhu biomasy a aplikovaných technologiích předúpravy. Například vlhkost paliva by se měla pohybovat v rozmezí od 5 do 60 % hmotnosti (kůra, odřezky z pily, atd.) nebo klesat pod 10% hmotnosti (pelety, zbytky z dřevozpracovatelského průmyslu, atd). Tato charakteristika je vždy v závislosti na typu a konstrukci daného spalovacího zařízení. Závislost výhřevnosti biomasy a teoretické spotřeby paliva na její energetické vlhkosti znázorňuje obrázek 1. Teplota spékání popela se pohybuje v širokém rozmezí (650 – 1400°C), přičemž tvar a velikost částic může být rozmanitý. Kvalita paliva může být ovlivněna a zlepšena vhodnou technologií předúpravy, ale to zvyšuje náklady.



Obrázek 1 Závislost výhřevnosti biomasy a teoretické spotřeby paliva na její energetické vlhkosti

Zdroj: Pohořelý, 2013

Důležitými chemickými vlastnostmi jsou rozměry částic, objemová hmotnost, hustota energetického toku, spalné teplo a výhřevnost (Loo, Koppejan, 2008). V tabulce 2 jsou vysvětleny fyzikální vlastnosti biomasy a jejich důsledky.

Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti biomasy a jejich důsledky

Fyzikální vlastnost	Důsledek
Obsah vlhkosti	Odolnost při skladování a ztráty ze sušiny, výhřevnost, samovznícení, konstrukce kotle
Výhřevnost, spalné teplo	Použití paliva, konstrukce kotle
Prchavé látky	Reakce při tepelném rozkladu
Obsah popelovin	Emise prachu, nakládání s popelem/využití popelu, technologie spalování
Spékavost popelu	Provozní bezpečnost, technologie spalování, systém kontroly spalování, tvorba tuhých zbytků
Plísň	Zdravotní rizika
Objemová hmotnost	Logistika paliva (uskladnění, přeprava, nakládání)
Hustota materiálu	Tepelná vodivost, tepelný rozklad

Jemné částice	Objem při skladování, ztráty při transportu, tvorba prachu
Mechanická odolnost	Změny v kvalitě, štěpení paliva, jemné částice

*Zdroj: Hartmann, 1998*

Biomasa se vyznačuje výrazně vyšším obsahem prchavých látek (70 – 86%) než je tomu u fosilních paliv. Důsledkem této charakteristiky je to, že větší část paliva se odpaří ještě předtím, než začne samotný proces spalování (Loo, Koppejan, 2008). Z toho důvodu obsah prchavé hořlaviny výrazně ovlivňuje tepelný rozklad a celý proces spalování tuhých paliv (Hartmann, 1998).

Palivo před samotným využitím zpravidla prochází přeúpravou, tzv. zhutněním, nebo kompaktováním. Tím vzniká kompaktovaná biomasa. Na obrázku 2 vidíme biomasu, která byla upravena peletizací.



**Obrázek 2** Peletizovaná biomasa

*Zdroj: Khan, 2009*

### 3.1.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI PALIVA

Neméně důležité jsou chemické vlastnosti paliva. Chemické prvky v biomase mohou být rozděleny na základě jejich obsahu v palivu, a to na makroprvky s obsahem vyšším než 1% hmotnosti v sušině (C, O, H, N, Ca, K), mikroprvky s obsahem prvku od 0,1 do 1% (Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na) a vzácné prvky s obsahem do 0,1% (Mn, Ti, ...) (Loo, Koppejan, 2008).

Hlavními složkami paliva jsou C, H, a O. Při exotermické reakci během spalovacího procesu jsou C a H jsou oxidovány a vzniká CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O (Loo, Koppejan, 2008). Tyto dva makroprvky ovlivňují především výhřevnost paliva (Hartmann, 1998).

Výzkumy ukázaly, že vznik emisí NO<sub>x</sub> během spalování v provozním intervalu fluidních kotlů (750 – 1000°C) je přímo závislý na obsahu dusíku vázaném v palivu. Tyto

znečišťující látky mohou být redukovány injekčním vstřikováním amoniaku, nebo močoviny přímo do spalovací komory za určitých teplot.

Je všeobecně známo, že rostliny obsahují určité množství chloru. Tomu je nyní věnována obzvláště velká pozornost, a to nejen kvůli možnému poškození vnitřních prostor spalovacího zařízení (Petříková, 2007). Vzhledem ke svým vlastnostem Cl téměř kompletně vyprchá během spalování. Vznikají HCl, Cl<sub>2</sub> a alkalické chloridy. Důležitost monitoringu Cl spočívá především v emisích HCl a v jejich podílu na tvorbě vysoce toxických polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F). Dalším negativním účinkem tohoto prvku je již zmiňované poškození technického zařízení v důsledku koroze (Obrázek 3). S klesající teplotou chloridy kondenzují přímo v technologickém celku, zároveň je část z nich vázána na částičky polévatého popílku (Loo and Koppejan, 2008).



Obrázek 3 Poškození spalovacího zařízení v důsledku koroze způsobené HCl

*Zdroj: Khan, 2009*

Biomasa obsahuje v porovnání s fosilními palivy nižší obsah síry (Jakubes, 2010). Navíc je známo, že přítomnost S v palivu snižuje hodnoty PCDD/F emitované do ovzduší (Pekárek a kol., 2007). Během spalování síra tvoří SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> a alkalické sulfidy. Stejně jako v případě chloru, síra kondenzuje v reaktoru a hraje zásadní roli v procesu koroze. Mimoto může být SO<sub>2</sub> zabudován do polévatého popílku (40 – 90%), zbytek je emitován jako SO<sub>2</sub> a minoritní podíl jako SO<sub>3</sub>. Jak již bylo řečeno, obsah síry není zásadní kvůli emisím SO<sub>2</sub>, ale z důvodu korozivního účinku na spalovací zařízení (Loo , Koppejan, 2008).

Ostatní chemické prvky a jejich účinky při spalování jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce 3.

**Tabulka 3 Chemické prvky a jejich působení během spalovacího procesu**

<b>Prvek</b>	<b>Účinek při fluidním spalování</b>
Fluor	Emise HF, koroze
Draslík	Koroze, snižuje teplotu tavení popela, tvorba aerosolu
Sodík	Koroze, snižuje teplotu tavení popela, tvorba aerosolu
Hořčík	Zvyšuje teplotu tavení popela
Vápník	Zvyšuje teplotu tavení popela
Fosfor	Nutrient pro rostliny (využití popelu)
Těžké kovy	Emise, tvorba aerosolu

*Zdroj: Hartmann, 1998*

### 3.1.3 CHEMICKÉ VLASTNOSTI POPELA

Kvalitu popela a jeho chemické složení ovlivňuje především složení biomasy a podmínky, za kterých spalování probíhalo (Biedermann, Oberberger, 2005). Obsah popela je rozdílný v závislosti na palivu – pohybuje se v širokém rozpětí od 5% v případě dřevní biomasy až do 12% hmotnosti u slámy a obilovin. Hodnot nad 12% dosahuje palivo v případě, že se v biomase nachází vysoký podíl minerálních nečistot (Loo, Koppejan, 2008).

Hlavními popelotvornými prvky vyskytujícími se v biomase jsou Si, Ca, Mg, K, Na a P. Rozsah jejich koncentrací je uveden v tabulce 4.

**Tabulka 4 Rozsah koncentrace jednotlivých prvků v popelu z biomasy**

<b>Prvek</b>	<b>Dřevní štěpka</b>	<b>Kůra</b>	<b>Sláma</b>	<b>Obilí</b>
[hmotnostní % sušiny]				
Ca	26,0 - 38,0	24,0 - 36,0	4,5 - 8,0	3,0 - 7,0
Mg	2,2 - 3,6	2,4 - 5,6	1,1 - 2,7	1,2 - 2,6
K	4,9 - 6,3	3,5 - 5,0	10,0 - 16,0	11,0 - 18,0
Na	0,3 - 0,5	0,5 - 0,7	0,2 - 1,0	0,2 - 0,5
P	0,7	1,6	1	4,3

*Zdroj: Biedermann, Oberberger, 2005*



Z hlediska následného využití popela je významný obsah K, P, a Mg. Vápník je pro rostliny limitujícím prvkem při následném přijímání dalších mikronutrientů. Jeho nedostatek je příčinou nekrózy listů a může způsobit i další ontogenetické problémy. Proto je těmto prvkům věnována zvláštní pozornost, jsou relevantním ukazatelem při aplikaci popela na zemědělskou půdu (Loo, Koppejan, 2008).

Chemické složení hraje důležitou roli při spékání a tavení popela. Ca a Mg většinou zvyšuje teplotu tavení popela, K a Na ji naopak snižují. Kombinace Si, K a Na může vést ke tvorbě těžko rozpustné silikátové matrice v částicích polétavého popela (Miles, 1996). Tyto procesy je potřeba monitorovat kvůli možnému vyvarování se spékání a tavení popela a usazování polétavého popílku na stěnách reaktoru. Intenzita výše zmíněných jevů je opět závislá také na teplotě spalování.

Mezi méně významné popelotvorné prvky objevující se v některých palivech patří Fe, Al, Mn a těžké kovy. Po spálení je většina z nich vázána v popelu. Menší podíl těžkých kovů zůstává plynných nebo jako aerosoly ve spalinách. V případě těkavých těžkých kovů (Hg) může být toho množství vyšší. Koncentrace těžkých kovů v popelu má značnou důležitost kvůli jeho využití v rámci udržitelného rozvoje zemědělství. Ekologicky zásadními prvky, které je potřeba sledovat jsou Cd a v menším množství také Zn (Loo, Koppejan, 2008).

#### 3.1.4 KUKUŘICE

Význam kukuřice je pro lidstvo zřejmý z toho, že se dnes pěstuje v pěti světadílech. Spolu s pšenicí a rýží je nejen nejdůležitější obilninou ve výživě lidí, ale dnes i významnou krmnou, průmyslovou a energetickou plodinou. Z hlediska možnosti využití jako obnovitelný zdroj energie je kukuřice kategorizována jako nedřevní biomasa (Zimolka, 2008).

##### 3.1.4.1 Složení nedřevní biomasy

Systematické pokusy s nedřevní biomasou ukázaly, že většina plodin má velice podobný obsah C, H a O, přičemž byly prokazatelně sledovány velké rozdíly v obsahu N a množství popelovin. Obecně se dá říci, že biomasa vykazuje velmi nízký obsah S (Vassilev, 2009). Zmíněné charakteristiky se vždy odvíjely v závislosti na rostlinném druhu, typu půdy, použitém hnojení, době sklizně, technice sběru a mnoho dalších faktorech, které ještě musí být blíže specifikovány (Oberberger, Threk, 2004). Obsahy jednotlivých prvků v kukuřici jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 Procentuální podíl obsahu jednotlivých prvků v kukuřičné biomase (sušina)

C	H	O	N	S
48%	6%	45%	1,00%	0,01%

Zdroj: Vassilev, 2009

Klíčové vlastnosti různých druhů nedřevní biomasy se významně liší kvůli rozdílné struktuře rostlinných pletiv, obsahu vlhkosti, objemové hmotnosti a obsahu prchavé hořlaviny. Tyto zásadně ovlivňují výhřevnost a tím i průběh celého spalovacího procesu (Barmina, 2012). Tedy, různá biomasa má různé chemické složení – zejména se jedná o obsah

celulózy, hemicelulózy a ligninu. Nedřevní biomasa (v našem případě kukuřice) vykazuje vyšší obsah celulózy (49%), hemicelulózy (38%) a v porovnání se dřevem nižší obsah ligninu (13%). Dle klesajícího obsahu výše zmiňovaných strukturálních složek spadá kukuřice do subkategorie biomasy CHL<sup>1</sup>. Důležitou charakteristikou, jak již bylo zmíněno výše, je obsah prchavé hořlaviny, Průměrné hodnoty u nedřevní biomasy leží někde v rozmezí od 74 do 82%, u kukuřice mohou být o něco nižší (Vassilev, 2008).

Z důvodu velké rozlišnosti ve fyzikálních i chemických vlastnostech je spalování neupravené nedřevní biomasy dosti nepředvídatelné. Zajištění stabilnějších výsledků spalování bývá dosahováno vhodnou předúpravou paliva, a to jeho sušením a zhušťováním – peletizací (Barmina, 2012).

#### **3.1.4.2 Vlastnosti popela**

Většina popelotvorných prvků tvoří po úplném spálení biomasy pevný zbytek známý jako popel. Jedním z největších problémů během spalování nedřevní biomasy je to, že se popel spéká a zůstává v peci, popřípadě na roštu (Xiong, 2010). Obsah popelotvorných prvků je u jednotlivých druhů nedřevní biomasy opět rozdílný, u kukuřice se tyto hodnoty pohybují v rozmezí 4 až 12 hm. %. V případě znečištění biomasy minerálními příměsí může být obsah popelotvorných prvků ještě vyšší (van Loo, Koppejan, 2008).

Obecně vzato, nedřevní biomasa tvoří v porovnání se dřevem více problematických reziduí. Křemík a draslík jsou jejími hlavními popelotvornými prvky. Poměrně vysoký je také obsah chloru. Tyto chemické vlastnosti přepovídají množství problémů s usazováním a tavením popela při vysoké, nebo střední teplotě spalování. Primárními zdroji těchto problémů jsou:

- reakce zásady s křemíkem a následná tvorba silikátů, které se taví a měknou již při nízkých teplotách (mohou být nižší než 700°C, záleží na složení biomasy),
- reakce zásady se sírou a následná tvorba síranů na výměníku tepla v reaktoru.

Zásadité materiály (K je jejich hlavním zdrojem) hrají zásadní roli v obou procesech (Jenkins, 1998). Dalšími důležitými popelotvornými prvky jsou Si, Mg, a Ca a společně s draslíkem tvoří 87% celkového množství prvků v reziduích (nebo okolo 61% celkového podílu v popelu). Mezi těmito čtyřmi prvky má Si největší podíl na této sumě, téměř 42%, následován K (20%), Ca (15%) a Mg (10%). Právě poměr K/Si a K/(Ca+Mg) je významný při předvídání spékání a tavení popela. Xiong a kol. zjistili, že vzorky s nízkým poměrem K/(Ca+Mg) vykazují střední teplotu spékavosti popela a střední hodnotu obsahu taveniny při teplotách mezi 1000°C a 1200°C. U vzorků s vysokým poměrem K/(Ca+Mg) naopak nízkou teplotu spékavosti popela a vysokou hodnotu obsahu taveniny při teplotách 1000°C – 1200°C.

---

<sup>1</sup> CHL je subkategorie biomasy rostlinného původu s klesajícím poměrným zastoupením celulózy, hemicelulózy a ligninu

Nedřevní biomasa je také relativně bohatá na chlor (0,24%). Obsah Al, P, Na a Fe se obvykle pohybuje v hodnotách menších než 0,1% sušiny (Xiong, 2010).

#### **3.1.4.3 Zemědělské vlastnosti**

V České republice se kukuřice pěstuje na zrno, nebo na siláž. Kukuřičná siláž je nejdůležitější energetické objemné krmivo, které sehraňuje důležitou stabilizační úlohu v krmné dávce skotu, neboť se zkrmuje celoročně a často tvoří až 50% podíl sušiny krmné dávky (Zimolka, 2008).

Kukuřice vykazuje v porovnání s jinými zemědělskými plodinami vysoké nároky na teplo a dále se vyznačuje dobrým využitím sluneční energie. Je plodinou nenáročnou, nemá žádné zvláštní požadavky na kvalitu půdy a hnojení. Rovněž není náročná na vodu. Větší výnosovou jistotu poskytují půdy s půdní reakcí od pH 5,6 do 7,0. Vyloučit je třeba půdy extrémní, značně štěrkovité, s vysokou hladinou podzemní vody. Nejlepšími půdami pro její pěstování jsou černozemě, degradované černozemě, hnědozemě, illimerizované hnědozemě a rendziny. Nejedná se však o půdy těžké, jílovité, ale spíše o půdy hlinité nebo písčitohlinité, čili středně těžké. Podstatná je také hloubka půdního profilu a dostatečné množství humusu. Kukuřice patří k plodinám, které dobře reagují na organické hnojení a je možné k ní aplikovat prakticky všechna statková i průmyslově vyráběná hnojiva (Zimolka, 2008).

Z porovnání osevních ploch vyplývá, že kukuřice je nejproduktivnější a poskytuje zároveň nejlepší předpoklady pro další růst svých výnosů (Zimolka, 2008). Podle údajů ČSÚ (k 31.5.2012) bylo pro sklizeň roku 2012 kukuřičí oseto 109,6 tisíc ha, což potvrzuje trend nebývalého rozmachu pěstování kukuřice na zrno v ČR. Celková výše sklizně obilovin je však v roce 2012 v množství 6554,8 tisíc tun je v ČR svojí úrovní řazena mezi podprůměrnou úrodu. Sama kukuřice ve sklizňovém roce 2012 zaznamenala výrazný propad ve výši sklizně, když se po loňské rekordní produkci snížila o 280,4 tisíc tun a dosáhla úrovně ve výši 783,3 tisíc tun. Příčiny poklesu lze spatřit především ve snížení hektarového výnosu. I přes momentální propad sklizně se výroba kukuřice za posledních sedmáct let zvýšila více než 8x (v roce 1994 její produkce činila 91,4 tisíc tun). Z pohledu zajištění domácí potřeby růstem tuzemské produkce se jedná o velmi pozitivní skutečnost. Co se týče průměrného výnosu kukuřice na zrno v roce 2012, očekává se ve výši 7,15 t/ha (MZe, 2012). Jako plodina s fotosyntetickým cyklem C4 je schopná velmi efektivně přeměňovat energii ze světla na tvorbu vegetativních orgánů, tedy rychle tvoří nadzemní biomasu (Zimolka, 2008). V případě pěstování kukuřice na zeleno a na siláž se výnosy pohybují v průměru okolo 35 t/ha sušiny. V roce 2012 bylo dle údajů ČSÚ oseto kukuřičí na zeleno a na siláž 215 tisíc ha. Výnos činil 38,66 t/ha a celková sklizeň byla přes 8 miliónů tun. Tyto hodnoty jsou vzhledem k dlouhodobému standardu mírně nadprůměrné (ČSÚ).



Obrázek 4 Kukuřice

*Zdroj: MZe, 2012*

### 3.2 REMEDIACE

Remediace, respektive fytoremediace je považována za ekonomicky výhodnou a neinvazivní alternativu ke konvenčním metodám ozdravení kontaminovaných půd (Salt, 1995). Celý proces remediace zahrnuje využití rostlin a přidružených mikroorganismů pro omezení šíření, degradaci, nebo extrakci cizorodých látek z půdního substrátu (USEPA, 2000). V průběhu výzkumů zabývajících se fytoremediací byla definována jako zelená technologie odstraňující polutanty z kontaminovaných půd pomocí rostlinné extrakce a jejich následného transportu do sklíditelných částí nadzemní biomasy (Chaney, 1983).

V rámci výzkumu jsou doposud rozlišovány dva druhy fytoremediace:

1. využití hyperakumulujících rostlin, tzv. hyperakumulátorů.
2. aplikace chemických činidel podporující příjem rizikových prvků rostlinami vytvářející velké množství biomasy.

I přes značné úsilí vědců zabývajících se fytoremediací těžkých kovů z půdy nebyla prozatím zveřejněna data potvrzující možnost širokého použití této metody jako konkurenceschopné klasickým remediačním technikám. Použití hyperakumulátorů je zpravidla limitováno omezenou schopností tvorby nadzemní biomasy, zatímco chemicky

(uměle) vyvolaná akumulace s sebou přináší četná environmentální rizika, jakými jsou například:

- vyluhování těžkých kovů a jejich toxické účinky na mikroorganismy,
- vyvolaná mobilizace polutantů,
- zvýšení biodostupnosti těžkých kovů.

Porovnáním agronomických rostlinných druhů produkujících větší množství nadzemní biomasy dospěl Meer a kol. k závěru, že k dosažení využití fytoremediace jako udržitelné technologie je zapotřebí následného ekonomického zhodnocení produkovaného materiálu. Do tohoto konceptu zapadá pěstování rostlin tvořící velké množství biomasy na středně kontaminovaných půdách a využití rostlinného materiálu pro energetické účely (Meers, 2005).

### 3.2.1 ROSTLINY S VYSOKOU SCHOPNOSTÍ AKUMULACE

Rostliny s vysokou schopností akumulace (akumulátory a hyperakumulátory) absorbují vysoké množství toxických látek, obvykle kovů nebo metaloidů, ve své biomase v průběhu normálního růstu a reprodukce (Chaney, 2005). Jsou to tolerantní druhy s obrovským významem pro fytoextrakci. Druhy s nadměrnou schopností hromadit rizikové prvky se nazývají hyperakumulátory (Peer et al., 2005). První hyperakumulátor byl objeven roku 1948 a jednalo se o hyperakumulátor niklu. Do roku 2005 bylo známo okolo 450 takových rostlinných druhů. Jsou k nalezení v 45 různých čeledích, přičemž největší zastoupení mají mezi brukvovitými (*Brassicaceae*). Tyto rostliny jsou velmi rozmanité, od vytrvalých keřů a stromů až po jednoleté byliny. Baker a Books (1989) definují hyperakumulátory jako rostliny, které ve své nadzemní biomase koncentrují více než 1,0% Zn a Mn, 0,1% Ni, Pb, Co a Cu nebo 0,01% Cd v suché hmotě. Tyto hodnoty jsou několikanásobně vyšší než u běžně se vyskytujících rostlin. V současné době bylo identifikováno přibližně 400 druhů rostlin hyperakumulujících převážně jeden specifický prvek (Ni, Pb, Cr, Mn), méně často dva prvky (Co a Cu, Cd a Zn), avšak ještě nebyl nalezen rostlinný druh s širším spektrem hyperakumulace (Vysloužilová a kol., 2005).

Tlustoš (2009) charakterizuje hyperakumulátory třemi vlastnostmi. Posuzuje schopnost vytvářet biomasu za současného hromadění toxických látek. Rostliny se vyznačují těmito schopnostmi:

- Extrémní akumulace alespoň jednoho rizikového prvku,
- vytváření dostatečné biomasy a akumulace toxických prvků,
- extrémně vysoké množství biomasy.

Většina rostlinných druhů identifikovaná jako hyperakumulátory je pomalu rostoucí s malou produkcí biomasy a nedefinovanými růstovými požadavky a charakteristikami (Kumar a kol., 1995). Jsou to často endemické nebo specifické rostlinné druhy, které mají

nízkou konkurenceschopnost na kontaminovaných půdách. Důvod je pravděpodobně ten, že rostliny alokují většinu energie na toleranci ke kovům na úkor intenzivnějšího růstu. Tabulka 6 uvádí hodnoty akumulace prvků u různých rostlinných druhů. Z údajů je evidentní, že hyperakumulátory mají schopnost hromadit velké množství kontaminantů (Chaney, 2005).

**Tabulka 6** Hodnoty akumulace u jednotlivých druhů rostlin v  $\mu\text{g/g}$  sušiny

<b>Prvek</b>	<b>Nízká schopnost akumulace</b>	<b>Normální schopnost akumulace</b>	<b>Vysoká schopnost akumulace</b>	<b>Hyperakumulátory</b>
Mn	5 - 20	400	2000	10 000 - 50 000
Zn	5 - 20	400	2000	10 000 - 50 000
Cd	0,03 - 0,1	3	20	100 - 3 000
Pb	0,01 - 0,1	5	100	1 000 - 8 000
Ni	0,2 - 1	10	100	1000 - 40 000
Co	0,05 - 0,2	5	50	1 000 - 10 000
Cr	0,05 - 0,2	5	50	1 000 - 2 500
Cu	1 - 5	25	100	1000 - 12 500
Se	0,01 - 0,1	1	10	100 - 6 000

*Zdroj: Chaney, 2005*

### 3.2.2 RYCHLE ROSTOUCÍ ROSTLINY

Společně s rozvojem využívání biomasy pro energetické účely je nutné zajistit palivo nejen ve formě odpadů a zbytků ze zemědělství, ale také v podobě cíleně pěstované (energetické) biomasy. Nejrozšířenějším způsobem u nás i ve světě zůstává pěstování rychle rostoucích rostlin, které mají krátkou dobu obměny a jejich hmotový přírůstek výrazně převyšuje průměrné hodnoty u ostatních rostlin (Weger, 2002).

#### 3.2.2.1 Rychle rostoucí dřeviny

Pro energetické účely se pěstují rychle rostoucí dřeviny zpravidla na speciálních, k tomu účelu zakládaných plantážích. Jedná se především o různé druhy vrby, topolů a olší. Vysloužilová a kol. (2005) uvádí základní vlastnosti RDD<sup>2</sup>:

- vysoká objemová produkce dřeva (přes 20m<sup>3</sup>/ha/rok),

<sup>2</sup> RDD=rychle rostoucí dřeviny

- rychlý růst v prvních letech po výsadbě,
- snadné zakládání porostu,
- porosty pěstovány po krátkou dobu,
- efektivní využívání živin a vody,
- schopnost přežít v nepříznivých podmínkách,
- menší nároky na hnojení (efektivně využívají dusík).

Na obrázku 5 vidíme, jak může vypadat porost rychle rostoucí dřevin. Většinou je takový krajinný prvek jednoduše rozpoznatelný dle pravidelné struktury osázení RRD.



Obrázek 5 Rychle rostoucí dřeviny

*Zdroj: VÚKOZ*

### 3.2.2.2 Rychle rostoucí byliny

Pěstování nedřevní hmoty, tj. rostlin bylinného charakteru k záměrnému využívání pro energetické účely, je u nás metodou méně využívanou. Rostliny bylinného charakteru, pěstované pro získávání energie, lze rozdělit na několik skupin. Z praktického hlediska se tyto rostliny dělí na jednoleté a víceleté či vytrvalé. Dále lze tyto rostliny členit podle botanického zařazení, např. na energetické obiloviny, energetické trávy a velkou skupinu rostlin

dvouděložných. Pokud mluvíme o rychle rostoucích bylinách, máme na mysli vzrůstné statné rostliny, zpravidla netradiční, z nichž některé byly dříve pěstovány jako plodiny zemědělské, nebo se jedná o rostliny okrasné, či planě rostoucí. Hlavním kritériem jsou vysoké výnosy nadzemní hmoty (Petříková).

### 3.2.3 KUKUŘICE PRO REMEDIACE

Kukuřice patří do kategorie rostlin tvořící velké množství biomasy. Jak již bylo řečeno dříve (viz kapitola 3.2), fytoremediace u takových plodin splňuje požadavky udržitelného zemědělství v případě, že jejich biomasa bude dále energeticky využita (Meers, 2005).

Kukuřice je běžně pěstovanou kulturní plodinou nejen v ČR, ale i v celé střední Evropě. Vyznačuje se rychlým růstem, tvorbou velkého množství biomasy a vysokou tolerancí vůči těžkým kovům obsažených v půdě. Její fytoextrakční potenciál není nijak výrazný. Většina absorbovaných polutantů se navíc zdržuje v kořenové části, což značným způsobem komplikuje sklizení a následné nakládání s biomasou. Co se týče akumulace v nadzemní biomase, zhruba 82% všech absorbovaných kovů se vyskytuje ve stonku a listech, minimální obsah byl nalezen v zru. Po přezkoumání dle evropských standardů pro obsah těžkých kovů v krmivech je teoreticky možné využití zrna ke krmným účelům i v případě, že je kukuřice pěstována na kontaminované půdě (Meers, 2010).

Příjem těžkých kovů rostlinou je možné zvýšit přidáním vhodného chemického činidla, zpravidla je jím EDTA. S tím však souvisí i řada dalších komplikací, které již byly rovněž zmiňovány v kapitole 3.2 (Meers, 2005).

## 3.3 SPALOVÁNÍ

Spalování je konverzí substance nazývané zpravidla palivo na chemické sloučeniny obecně známé jako produkty spalování v kombinaci s oxidačním činidlem. Spalovací proces je exotermickou chemickou reakcí, čili při ní dochází k uvolňování energie (Weston, 2001).

V následující kapitole se bude blíže diskutovat spalování rostlinného materiálu – biomasy.

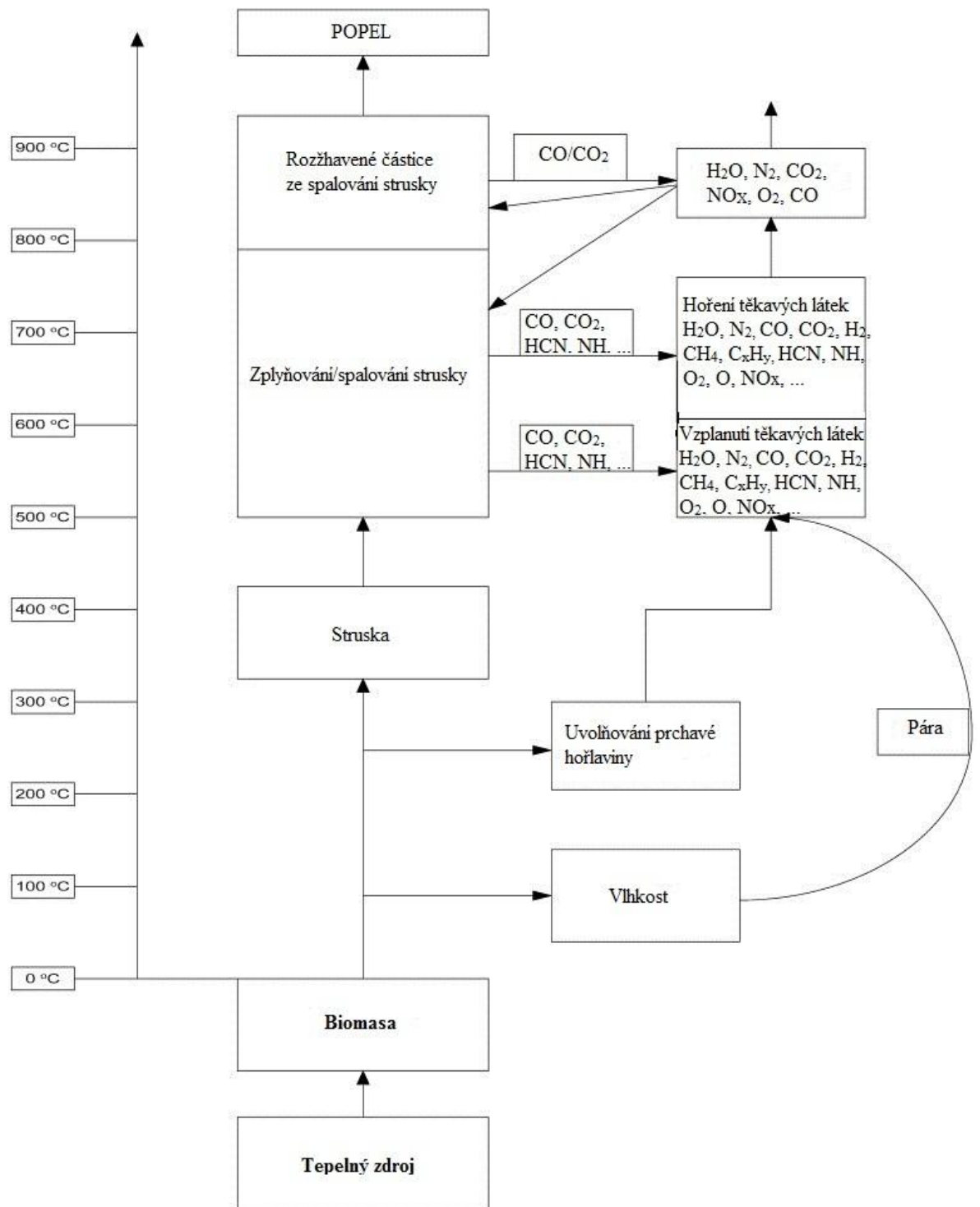
### 3.3.1 SPALOVÁNÍ BIOMASY

Spalování biomasy je komplexní proces po sobě jdoucích homogenních a heterogenních reakcí. Základní fáze spalovacího procesu zahrnují:

1. Odpařování vody
2. Uvolňování prchavé hořlaviny
3. Zapalování prchavé hořlaviny
4. Hoření prchavé hořlaviny
5. Dohořívání fixního uhlíku



Schematický popis tohoto procesu znázorňuje obrázek 6 (Khan a kol., 2009).



Obrázek 6 Schematický popis procesu spalování biomasy

Zdroj: Khan a kol., 2009

Spalování biomasy je hlavním technologickým směrem pro energii z obnovitelných zdrojů (přispívá 90% k celkovému množství bioenergie). Výběr technologie spalování a technické parametry každého zařízení je ovlivněno především vlastnostmi použitého paliva, místní legislativou životního prostředí, náklady na provoz zařízení, výkonem zařízení a energetickou potřebou dané lokality.

Pro splnění technologických a ekologických požadavků je důležitý výběr správného paliva na základě jeho vlastností. Proto se nedá obecně určit nejvhodnější technologie, vždy je potřeba individuální přístup (Van Loo, Koppejan, 2008).

### 3.3.2 SPALOVACÍ ZAŘÍZENÍ

Technická zařízení na spalování biomasy jsou obvykle vybavena mechanickým nebo pneumatickým dávkovačem paliva. Mechanické dávkování paliva není tak často využíváno z důvodu potřeby kvalifikované pracovní síly k obsluze zařízení. Moderní spalovací jednotky jsou proto většinou vybaveny plně automatizovaným systémem dávkování paliva, stejně tak jako automatickým kontrolním systémem celého procesu.

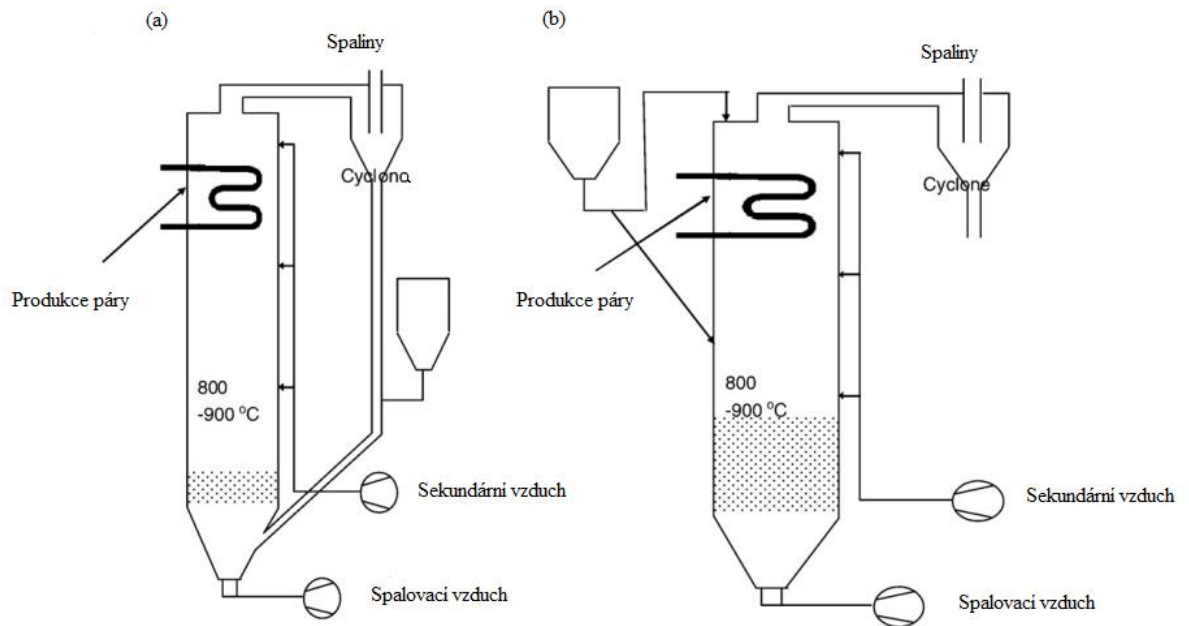
V podstatě jsou pro spalování biomasy používána tato dvě spalovací zařízení:

- Spalovací zařízení s pevným ložem,
- spalovací zařízení s fluidním ložem.

Rozdíl mezi výše uvedenými zařízeními spočívá právě v technologii spalování v loži, kdy v případě fluidního kotle je přítomno médium (zpravidla křemičitý písek) zprostředkávající intenzivnější prohoření paliva (Loo, Koppejan, 2008).

### 3.3.3 FLUIDNÍ SPALOVÁNÍ

Spalování na fluidním loži je technologie používaná od roku 1960 pro nakládání s komunálním a průmyslovým odpadem. Od té doby bylo ve světě uvedeno do provozu více než 300 takových zařízení. Na základě technologického vybavení jsou rozlišovány dva druhy fluidního kotle, a to spalovací zařízení se stacionární fluidní vrstvou (BFBB), nebo cirkulující fluidní vrstvou (CFBB) (Loo, Koppejan, 2008). Obrázek 7 schematicky znázorňuje obě zmiňovaná zařízení.



Obrázek 7 Fluidní kotel s cirkulující fluidní vrstvou (a) a stacionární fluidní vrstvou (b)

Zdroj: Khan, 2009

Ve fluidních pecích se nachází na dně tělesa zpočátku stabilní lože pevných částic (zpravidla křemičitý písek). Ten je uveden do vlnosť pomoci spalovacího (primárního) vzduchu, který je dodáván tryskovým rozdělovačem ze spodní části reaktoru. Ve spalovacím zařízení s bublající fluidní vrstvou jsou částice udržovány v suspenzi pomoci spalovacího vzduchu na poměrně nízké fluidní rychlosti ( 1 – 3 m/s), přičemž v případě cirkulujícího fluidního lože se tato rychlost pohybuje v rozmezí 3 – 6 m/s. Při těchto vyšších rychlostech již dochází k odnosu částic vně lože.

Fluidní lože se vyznačuje velkou flexibilitou, co se týče schopnosti vypořádat se s různou velikostí spalovaných částic. Hlavní výhodou fluidního spalovacího zařízení je jednotná teplota ve spalovacím prostoru, vyšší doba zdržení paliva v kotli a tím i lepší prohoření a využití potenciálu spalovaného materiálu a relativně nízká spalovací teplota (cca 850°C), při které nevznikají termické NOx. Naopak nevýhodou fluidního spalování je potřeba vysoce efektivního separačního systému plyn-pevný materiál. Ten je potřeba zabezpečit především v případě biomasy a vyhnout se tak vysokému obsahu polétavého popílku ve spalínovodu a problémům s fluidizací kvůli aglomeraci ložového materiálu (Khan, 2009).

### 3.3.4 SPALOVÁNÍ KUKUŘICE

Vzhledem k zemědělskému významu kukuřice a množství osázených zemědělských ploch jsou kukuřičná stébla (zpravidla listy a stonky zbylé po vyláčení kukuřičného zrna) nejvýznamnějším zemědělským reziduem na celém světě. Pro představu jen v USA tvoří

kukuřice 75% veškerých zemědělských zbytků. Výhřevnost kukuřičné biomasy se udává okolo 16,7 – 20,9 MJ/Kg. Z těchto hodnot se dá považovat kukuřice za významný zdroj obnovitelné energie. Nicméně, jelikož se kukuřice svými vlastnostmi velice blíží ostatní nedřevní biomase, může být stejně jako ostatní problematická pro přeměnu fotosyntetizované energie na využitelnou. Narozdíl od ostatních plodin existuje stále málo studií zabývajících se spalováním její biomasy. Xiong a kol. považují za největší problém popel, který má nízký bod tání a je velice náchylný ke spékání. Až 40% vstupujících popelotvorných prvků tvoří během spalování strusku, která se usazuje v reaktoru a celý proces musel být v rámci experimentu pana Xionga a kol. zpravidla po 30 minutách zastaven. Tento problém může vést ke snížené dostupnosti a trvanlivosti spalovacího zařízení a stejně tak k vyšší tvorbě emisí. Všechny tyto skutečnosti budí negativní dojem, který může poznamenat celý trh s biopalivy. Proto je prioritou předvídat chování popela během celého spalovacího procesu (Xiong, 2010).

Nicméně, jak již bylo řečeno dříve, pro energetické účely lze s úspěchem využívat kukuřičné slámy, která je zbytkovou biomasou při pěstování kukuřice na zrno. Sklizeň je potřeba provést za plné zralosti, kdy je celá rostlina dobře vyschlá. Slámu lze potom využívat ke přímému spalování, podobně jako dřevní štěpku. Podobně lze využívat též kukuřičná větve po vymlácení zrna, která lze v případě potřeby rozmělnit na drobnější části (Petříková).

Pro zefektivnění celého procesu spalování kukuřičné slámy se doporučuje její zhutnění, tzv. peletizace. Autoři Van Loo a Koppejan ji dokonce považují za nezbytnou v případě využívání tohoto vedlejšího zemědělského produktu. Po sklizni jsou balíky kukuřičné slámy svázány a uskladněny přímo na poli, popřípadě odvezeny rovnou na místo spalování. V případě ponechání na volném prostranství může dojít k nechtěnému výluhu účinkem atmosférických srážek (Van Loo, Koppejan, 2008).

### 3.3.5 TEORETICKÉ CHOVÁNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ BĚHEM SPALOVACÍHO PROCESU

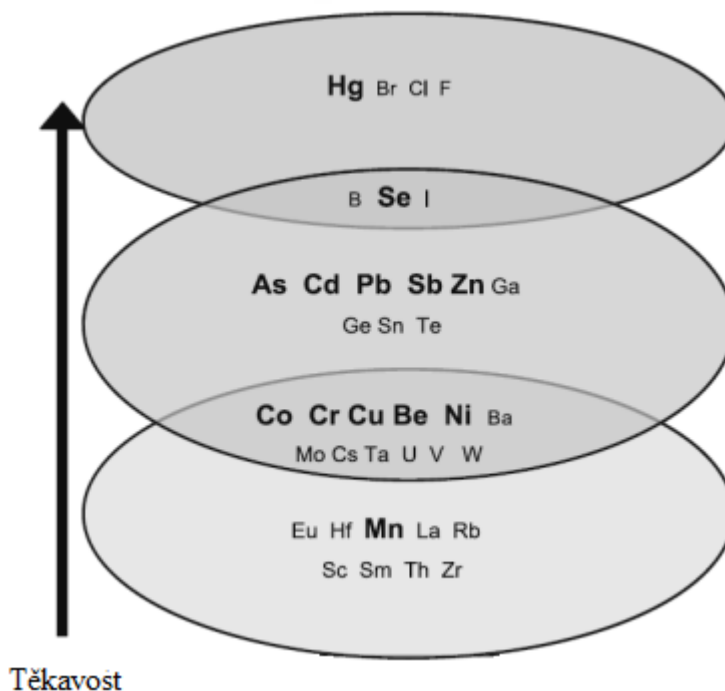
Těžké kovy mají silný vliv na kvalitu popela a stejně tak i na jednotlivé emise. Proto by z ekologických důvodů měl být jejich obsah v palivu ze zákona limitován. To platí především v případě malých spalovacích zařízení, která zpravidla nejsou vybavena prachovými filtry (Oberberger, 2004).

Ve fluidním loži jsou těkavé kovy za běžné spalovací teploty uvolňovány jako chloridy a oxidy. Termodynamické kalkulace předpokládají, že Cd a Pb jsou během spalování přednostně přeměňovány na  $CdCl_2$ , resp.  $PbCl_2$ . Kromě toho mohou být uvolňovány nejen kovy, ale také chloridy samotné, a v omezeném množství také oxidované kovy. Zinek je v porovnání s Cd a Pb méně těkavý, je však uvolňován jako  $ZnCl_2$  a vzácně také samotný. Nicméně, konverze v  $ZnCl_2$  je značně omezená v případě, že je již určité množství zinku přítomno ve stabilní oxidované formě v popelu. Velké množství Zn se většinou nachází v cyklónovém popílku (Khan, 2009).

Ostatní těžké kovy jako Ar, nebo Sb vykazují podobné vlastnosti jako výše zmiňované, jejich koncentrace v popelu je však obecně nízká. Rtuť většinou kompletně

unikne společně se spalinami, její koncentrace v biomase je však většinou zanedbatelná. Kovy jakými jsou Fe, Cu, Cr a Al končí v hrubém ulétavém popelu, a to nejen z důvodu jejich nízké prchavosti, ale především kvůli jejich výskytu ve stabilních oxidovaných formách (Khan, 2009).

Na základě holandské studie byly těžké kovy rozděleny do tří skupin právě podle jejich těkavosti během spalování. Obrázek 8 znázorňuje jednotlivé kategorie (Erickson, 1999).



Obrázek 8 Rozdělení kovů do skupin dle vzrůstající těkavosti

Emise těžkých kovů nemusí být bezpodmínečně závislé jen na jejich koncentraci použitým v palivu, ale také na jiných faktorech, kterými jsou:

- 1) původ ložového materiálu a koncentrace těžkých kovů v něm,
- 2) teplota spalování,
- 3) obsah popelovin v palivu a jeho složení,
- 4) hustota paliva,
- 5) obsah chlóru a síry v palivu

K předcházejícímu výčtu faktorů je třeba dodat, že chlor a síra mají vliv na těkavost těžkých kovů během spalovacího procesu (Kuovo, 2003).

### 3.3.6 BILANCE TĚŽKÝCH KOVŮ

Celkový tok těžkých kovů během fluidního spalovacího procesu může být distribuován rozdílně do tří různých frakcí, a to do ložového popela, cyklonového popílku a ulétavého popílku.

Faktory, které byly zjištěny jako možné příčiny rozdílné distribuce těžkých kovů mezi jednotlivé frakce popela jsou:

- doba zdržení paliva a vysoká teplotní difuze,
- fyzikální adsorpce na povrch pevných látek,
- prchavost jednotlivých těžkých kovů a jejich následná kondenzace v místech s nižší teplotou,
- chemisorpce.

Čínský experiment zjistil, že z těchto tří výstupů je to cyklonový popílek, který bývá nejvíce obohacen o těžké kovy. Je to přisuzováno právě jeho delší době zdržení, která poskytuje těžkým kovům více příležitostí ke kondenzaci, popř fyzikální adsorpci, jejíž intenzita závisí na specifickém povrchu sorbentu (Lianming, 2012).

Obecně řečeno, cyklonový popílek může z velké části obsahovat ložový materiál a určité procento nespáleného uhlíku, proto je jeho kompozice velice podobná složení ložového popela, ale výrazně rozdílná od složení ulétavého popílku, ve kterém by se už ložový materiál vyskytovat neměl.

Ulétavý popílek má nejnižší dobu zdržení a zároveň, jak již bylo zmíněno, neobsahuje ložový materiál. Proto koncentrace těžkých kovů bývá zpravidla nižší než v případě cyklonového popílku.

Následující tabulka uvádí hodnoty naměřené v rámci čínského experimentu (Lianming, 2012) a porovnává je s výsledky získanými v rámci stejných měření probíhajících v rámci podobných experimentů (Pöykiö, 2009; Demeyer, 2001; Baerthaler, 2006).

**Tabulka 7 Celková koncentrace prvků v jednotlivých výstupních frakcích [mg/kg]**

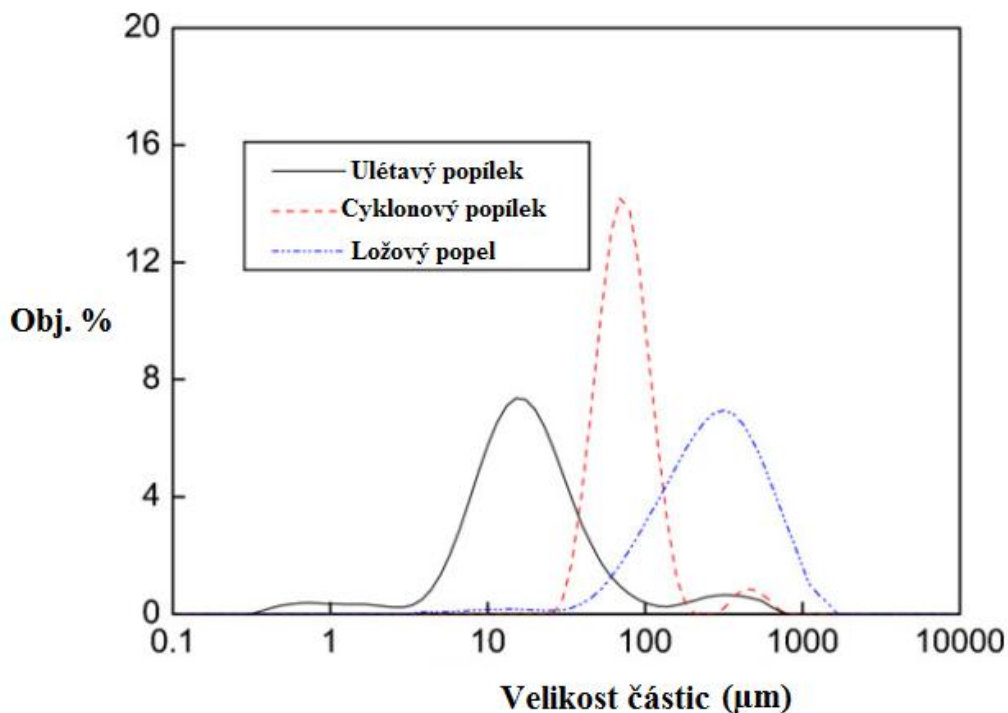
Prvek	Hodnoty naměřené v rámci čínského experimentu			Hodnoty z jiné literatury	
	Ulétavý popílek	Cyklonový popílek	Ložový popel	Ulétavý popílek	Ložový popel
Cd	1,9	2,3	1,1	6 - 40	0,4 - 0,7
Cu	18,9	31,6	12,8	0 - 200	15 - 300
Pb	23,4	36,1	29	40 - 1000	15 - 60
Zn	61,65	252	99,19	3280 - 4856	15 - 1000
Hg	0,014	0,007	0,005	0 - 1	<0,4

*Zdroj: Lianming, 2012*

Tabulka 7 uvádí pouze prvky řešené v rámci této diplomové práce a pro doplnění je uvedena ještě rtuť jakožto zástupce těžkých kovů. Těžké kovy se vyskytují v popelu a popílkách ve velice malém množství, jelikož většina z nich uniká během spalovacího procesu společně s odpadním plynem. Je to dáno jejich vysokým tlakem páry ale také faktem, že těžkých kovů se v přírodní biomase vyskytuje zpravidla malé množství (Pöykiö, 2009).

Cyklonový popílek a ložový popel obsahují zpravidla vyšší množství těžkých kovů, jejich obsah může být u některých kovů (např. Si) až o 28% až 36% vyšší než u ulétavého popílku. Tyto výsledky mohou být přisuzovány absorpčním schopnostem písku jako ložového materiálu, který je součástí ložového popela a zčásti i cyklonového popílku. V případě olova písek zachytil 72% jeho celkového množství – jedná se však o maximální hodnoty, které bylo dosaženo při teplotě 700°C.

Velké množství cirkulujícího materiálu také může absorbovat prchavé těžké kovy. Obrázek 9 znázorňuje křivky distribuce jednotlivých částic vznikajících během spalovacího procesu dle velikosti mezi jednotlivé frakce (Lianming, 2012). Bylo zjištěno (Itskos, 2010), že distribuce mnohých těžkých kovů do jednotlivých frakcí závisí právě na velikosti částic.



Obrázek 9 Křivky distribuce částic dle velikosti do jednotlivých frakcí

Zdroj: Lianming, 2012

### 3.4 LEGISLATIVA

Současná legislativa ochrany ovzduší se řídí zákonem 201/2012 Sb, o ochraně ovzduší a vyhláškou Ministerstva životního prostředí 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.

### 3.4.1 ZÁKONY, VYHLÁŠKY, PROVÁDĚCÍ PŘEDPISY

Zákon říká, že ochranou ovzduší se rozumí předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví způsobená znečištěním ovzduší, snížení zátěže životního prostředí látkami vnášenými do ovzduší a poškozujícími ekosystémy a vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší.

Přípustná úroveň znečišťování je určena emisními limity, emisními stropy, technickými podmínkami provozu a přípustnou tmavostí kouře, přičemž emisní limity musí být dodrženy na každém komínovém průduchu nebo výduchu do ovzduší.

Emisní limity se dělí na:

- obecné emisní limity stanovené prováděcím právním předpisem pro znečišťující látky a jejich skupiny,
- specifické emisní limity stanovené prováděcím právním předpisem nebo v povolení podle § 11 odst. 2 písm. d) pro stacionární zdroj.

Spalování v kotlích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od 0,3 MW do 5 MW včetně je vyžadována rozptylová studie podle § 11 odst. 9 a kompenzační opatření podle § 11 odst. 5.

Spalování v kotlích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu nad 5 MW je vyžadován navíc ještě provozní řád jako součást povolení provozu podle § 11.

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW jsou uvedeny v následujících tabulkách.

**Tabulka 8 Specifické emisní limity pro CO [mg/m<sup>3</sup>]**

	<b>do 1.9.2012</b>	<b>do 31.12.2017</b>	<b>od 1.1.2018</b>
> 0,3-1 MW	650	650	400
> 1-5 MW	650	650	500
> 5-50 MW	650	650	500

**Tabulka 9 Specifické emisní limity pro TZL [mg/m<sup>3</sup>]**

	<b>do 1.9.2012</b>	<b>do 31.12.2017</b>	<b>od 1.1.2018</b>
> 0,3-1 MW	250	250	100
> 1-5 MW	250	250	50
> 5-50 MW	250	250	30



**Tabulka 10** Specifické emisní limity pro SO<sub>2</sub> [mg/m<sup>3</sup>]

	do 1.9.2012	do 31.12.2017	od 1.1.2018
> 0,3-1 MW	2500	-	-
> 1-5 MW	2500	-	-
> 5-50 MW	2500	800	400

**Tabulka 11** Specifické emisní limity pro NO<sub>x</sub> [mg/m<sup>3</sup>]

	do 1.9.2012	do 31.12.2017	od 1.1.2018
> 0,3-1 MW	650	650	600
> 1-5 MW	650	650	500
> 5-50 MW	400	400	500

Pro kotle jsou specifické emisní limity vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky<sup>3</sup> a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11% v případě biomasy.

Dle nařízení vlády č. 146/2007 Sb., o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší byl do 1. 9. 2012 střední stacionární zdroj charakterizován příkonem 0,2-5 MW tepelných.

Některé látky vstupující do ovzduší podléhají zpoplatnění. Konkrétní čísla jsou uvedena v tabulce 12.

**Tabulka 12** Sazby poplatků za znečišťování a koeficienty pro úrovně emisí [Kč/t]

	2013-2016	2017	2018	2019	2020	2021 a dále
TZL	4 200	6 300	8 400	10 500	12 600	14 700
SO <sub>2</sub>	1 350	2 100	2 800	3 500	4 200	4 900
NO <sub>x</sub>	1 100	1 700	2 200	2 800	3 300	3 900
VOC	2 700	4 200	5 600	7 000	8 400	9 800

Požadavky na kvalitu paliv pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu do 5 MW včetně uvádí následující tabulka 13.

<sup>3</sup>Termodynamická teplota  $T = 273,15$  K ( $t = 0^\circ\text{C}$ ) a Tlak  $p = 101,325$  kPa

Tabulka 13 Požadavky na kvalitu paliv pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu do 5MW včetně

Kvalitativní ukazatel	jednotka	limitní hodnoty
		pevná paliva
Výhřevnost	MJ/kg	> 10
Měrná sirnatost	g/MJ	< 0,9
		výlisky z biomasy
voda	% hm.	< 20
Kvalitativní ukazatel v bezvodém stavu		
Výhřevnost	MJ/kg	> 13
Obsah popela	% hm.	< 25
Obsah chlóru a jeho sloučenin	mg/kg	< 10 000
Obsah arsenu a jeho sloučenin	mg/kg	< 10
Obsah kadmia a jeho sloučenin	mg/kg	< 1,5
Obsah rtuti a jeho sloučenin	mg/kg	< 0,05
Obsah olova a jeho sloučenin	mg/kg	< 10

Pevným palivem je v našem případě myšlena nekompaktovaná biomasa (dřevní štěpka) a výliskem z biomasy kompaktovaná biomasa (pelety, brikety).

#### 3.4.2 *PODMÍNKY APLIKACE POPELA Z BIOMASY NA ZEMĚDĚLSKÉ PŮDĚ*

Pro posouzení mezních hodnot rizikových prvků ve vzorku popela je možné za současného stavu legislativy použít mezní limity rizikových prvků uvedené v příloze vyhlášky č. 271/2009 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva. Zde jsou stanoveny mezní hodnoty pro ostatní minerální hnojiva neobsahující fosfor a minerální vápenatá a hořečnatovápenatá hnojiva. Při aplikaci popela na půdu je také možné se řídit vyhláškou 504/2004 Sb, o podmínkách použití upravených kalů na zemědělskou půdu.

Dále je možné posuzovat popel z hlediska ČSN 465735 pro průmyslové komposty. Tato norma stanovuje jakostní znaky a nejvyšší přípustná množství sledovaných látek v průmyslovém kompostu a v příloze této normy jsou uvedena nejvyšší přípustná množství sledované látky ve vysušeném vzorku suroviny.

Tabulka 14 uvádí přehled povolených limitů rizikových prvků dle v současné době platné legislativy.

Tabulka 14 Přehled povolených limitů rizikových prvků dle v současné době platné legislativy [mg/kg]

Rizikový prvek	ČSN 465735	Vyhláška 271/2009 Sb.		Vyhláška 504/2004 Sb.
		*	**	
As	50	10	20	30
Cd	13	1	1,5	5
Cr	1000	50	50	200
Cu	1200	-	-	500
Hg	10	1	0,5	4
Ni	200	-	-	100
Pb	500	10	30	200
Zn	3000	-	-	2500
Mo	25	-	-	-

\* minerální hnojiva s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> menší než 5%, ostatní minerální hnojiva neobsahující fosfor, pomocné půdní látky, pomocné rostlinné přípravky

\*\* minerální vápenatá a hořečnatová vápenatá hnojiva

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části diplomové práce bude podrobněji popsáno zařízení, na němž byl proveden experiment spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidní vrstvě písku za optimalizovaných procesních podmínek, dále budou detailně shrnuty experimentální podmínky a specifikovány analytické postupy jednotlivých sledovaných a diskutovaných polutantů.

### 4.1 FLUIDNÍ SPALOVACÍ KOTEL

Experimentální fluidní reaktor s hustou bublinovou fluidní vrstvou se nachází ve čtvrté provozní hale Ústavu chemických procesů AV ČR. Na obrázku 10 je blíže znázorněno a popsáno spalovací zařízení.



Obrázek 10 Popis spalovacího zařízení

Jedná se o multifunkční experimentální zařízení zkonstruované pro sušící a spalovací experimenty. Jádrem reaktoru je kolona délky 1300 mm s vnitřním průměrem 93,6 mm, která je vyrobena ze žárovzporné oceli. Maximální provozní teplota je 1000 °C. Palivo je dávkováno dvojčinným suvným komůrkovým dávkovačem (Pohořelý, 2004). Na dávkovač navazuje pneumotransport pro dopravu paliva přímo do fluidní vrstvy. Pro pneumotransport byl z bezpečnostních důvodů vybrán inertní plyn (dusík). Dávkovací trubička o vnitřním průměru 9 mm je též z bezpečnostních důvodů chlazená protiproudým vodním chladičem (Hartman, 2006).

Vzduch se přivádí z tlakového rozvodu, kde tlak kolísá kolem 0,6–0,7 MPa. Prochází přes cyklónový odlučovač, kde se vyčistí od prašných nečistot. Vymrazovací jednotka ochladí vzduch na teplotu 3 °C, přičemž se kondenzující kapičky vody odloučí v cyklónovém odlučovači a většina zbytkových nečistot je odstraněna na keramickém filtru. Spalovací (fluidační) vzduch je dále veden přes patu kolony pod distributor. Dávkování fluidačního vzduchu a dusíku pro pneumotransport je uskutečňováno pomocí hmotnostních průtokoměrů od firmy Bronkhorst. První stupeň čištění spalin je odprášení v horkém cyklonu. Teoretická účinnost zachytu v cyklónu je 100 % pro částice o  $d > 40 \mu\text{m}$ , cca 50 % pro částice od  $d \approx 5 \mu\text{m}$  a 0 % pro částice o  $d < 2 \mu\text{m}$  (Pohořelý, 2011, 2012).

Vnější ohřev aparatury pomocí dvojic semicylindrických elektrických elementů je rozdělen vertikálně do čtyř částí. První a druhý element je umístěn pod distributorem (max. výkon 2600 W/230 V a 1300 W/110 V) a slouží pro předehřev fluidačního media na teploty 200–900 °C. Třetí topný element vyhřívá fluidní vrstvu (max. výkon 1300W /110 V). Čtvrtý topný element (max. výkon 2600 W/230 V) slouží k vyhřívání prostoru nad vrstvou – freeboardu. Všechny topné elementy lze regulovat v režimu od 0 do 100 % příkonu a jsou napojeny na centrální řídicí jednotku. Teplota uvnitř reaktoru se měří a reguluje pomocí termočlánků typu K umístěných za prvním předehřevem, pod roštem, ve fluidní vrstvě, 40 cm pod hlavou kolony, v horkém cyklonu a 10 mm za odběrovým místem pro těžké kovy. Chlazení spalin je uskutečněno protiproudě vodním chladičem o délce 1000 mm (Pohořelý, 2011, 2012).

Odběr vzorků pro on-line a off-line analýzu je možný z hlavy kolony trubičkami o průměru 6 mm a dále v trubce před a za protiproudým chladičem též 6 mm trubičkami (Pohořelý, 2011, 2012).

## 4.2 EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

Experimentální kampaň v rámci níž byl proveden diskutovaný experiment proběhla v období září až prosinec 2012, tedy po dobu 16. Před začátkem každého měření bylo potřeba zařízení smontovat, aby experiment mohl pokračovat níže uvedeným postupem:

1. Celá aparatura byla vyhřáta na teplotu 400°C.
2. Průtok fluidizačních (spalovacích) a transportních médií byl uveden v činnost.
3. Do spalovacího prostoru byl nasypán písek, jeho objem byl 650 ml.
4. Aparatura byla nadále vyhřáta na 700°C.

5. Proběhlo zapojení veškerých on-line záznamů.
6. Pomocí U-trubice byla provedena těsnost odběrových tras.
7. V tuto chvíli mohlo být zapnuto dávkování a zařízení bylo uvedeno do ustáleného stavu.

Takto započatý experiment probíhal, dokud nebyly naměřeny všechny odběry. Pro ukončení spalovacího procesu bylo nutno provést tyto kroky v následujícím pořadí:

1. Vypnout dávkování a spalovací vzduch nahradit dusíkem.
2. Snížit průtok dusíku (fluidačního a transportního) tak, aby nedošlo k sekundárnímu otěru a transportu popelovin.
3. V dusíkové atmosféře vyčkat ochlazení celé aparatury a následného poklesu teploty v reaktoru.

V následující tabulce (tabulka 15) jsou uvedeny provozní podmínky konkrétního experimentu.

**Tabulka 15 Provozní podmínky experimentu**

<b>Charakteristika</b>	<b>hodnota</b>
Materiál fluidní vrstvy	písek
Délka experimentu (hh:mm)	6:50
Rychlost dávkování (g/h)	319
O <sub>2</sub> ve spalinách (obj. %)	9,3 ± 1,0
Teplota fluidní vrstvy (°C)	762 ± 10
Teplota nadvrstevového prostoru (°C)	757 ± 10
Teplota horkého cyklonu (°C)	349 ± 10
Teplota vzorkování spalin (°C)	205 ± 10

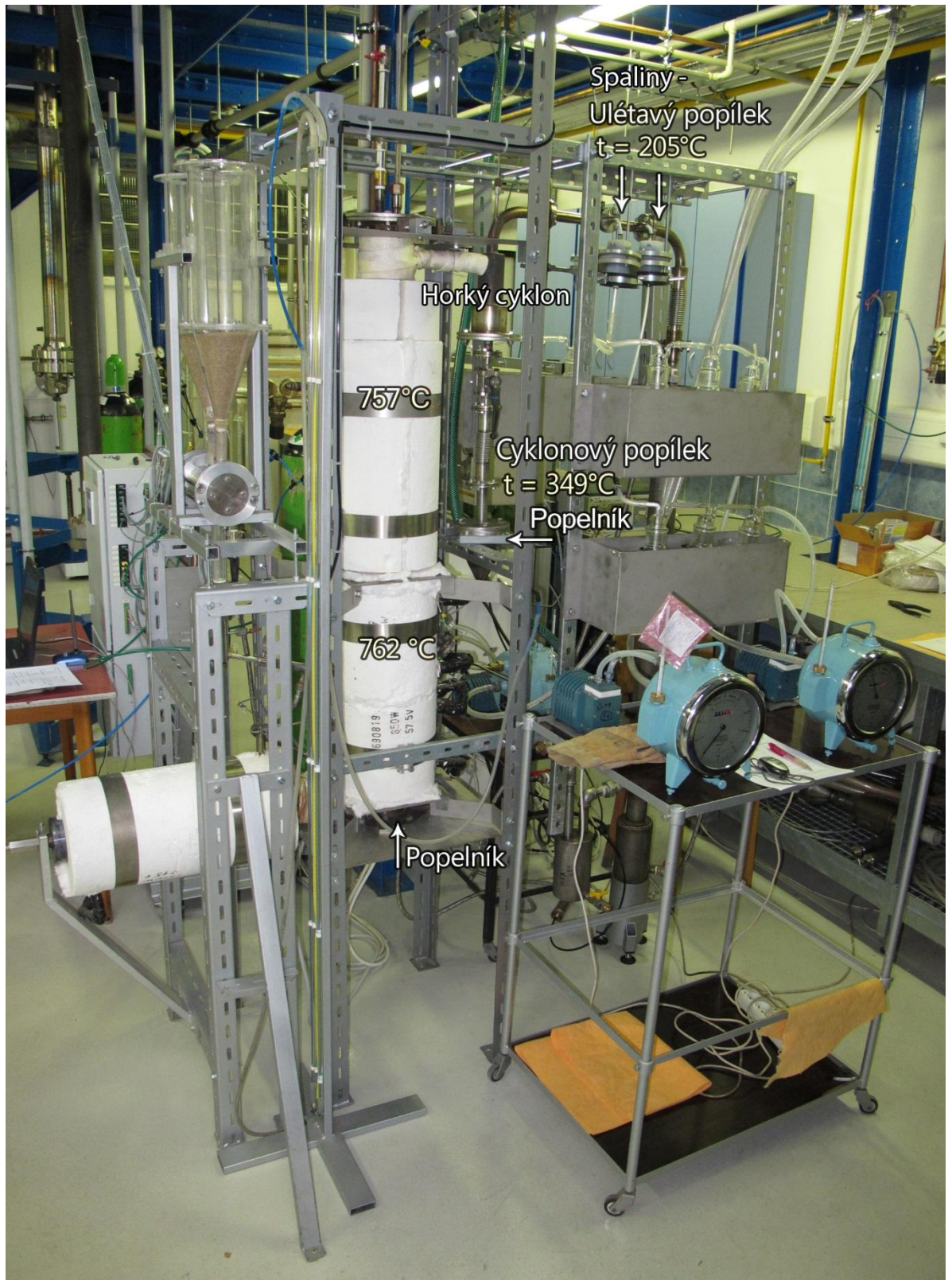
Počáteční objem vrstvy byl 650 ml, poměr výšky nehybné vrstvy a vnitřního průměru reaktoru cca 1. Výše uvedené teploty kolísaly v ustáleném stavu (po započetí odběrů) v rozmezí 10°C, jak je uvedeno v tabulce 15. Kyslík je médiem vypovídajícím o průběhu spalování. Jeho obsah ve spalinách se pohyboval od 8,3 do 10,3 objemových procent.

### 4.3 BILANCE

Hmotová i uhlíková bilance a distribuce těžkých kovů (TK) byla sledována do tří výstupních proudů (obrázek 11), a to do:

1. ložového popela,
2. cyklonového popílku,
3. spalin složených z pevné fáze (ulétavého popílku) a plynné fáze.

Na obrázku 11 jsou označena místa odběru jednotlivých popelů, resp. popílků. Tato informace je doplněna o teplotu v místě vzniku daného výstupu. Jednotlivé frakce jsou blíže popsány v následujícím odstavci.



#### Obrázek 11 Výstupní proudy spalovacího procesu

Ložový popel je pevná frakce, která není unesena proudem plynu, ale zůstává ve fluidním loži nebo propadne roštem do popelníku, a je tvořen směsí materiálu fluidní vrstvy a popela. Cyklonovým popílkem je pro účely bilancí myšlena směs popílku odebraného ze stěny reaktoru v nadvrstevovém prostoru a ve spalínovodu mezi hlavou reaktoru a horkým cyklonem a popílku odebraného z horkého cyklonu pracujícím za teplot okolo 400 °C. Pevná fáze spalin (ulétavý popílek) byla zachycena na filtru ze skelných vláken (Munktell, MG 227/1/60, bez obsahu těžkých kovů) s deklarovanou účinností 99,9 % pro částice s  $d > 0,3 \mu\text{m}$ . Spaliny byly následně zchlazeny ve vzdušném chladiči a vedeny do tří v sérii zapojených impingerů s absorpčními roztoky – směs  $\text{HNO}_3$  (3,3 hm. %) a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5 hm. %) (Pohořelý, 2012).

#### 4.4 ANALYTICKÉ POSTUPY

Tato kapitola podrobněji popisuje analytické stanovení obsahu těžkých kovů v palivu a následně analytické postupy stanovení znečišťujících látek ve spalinách. Blíže bude diskutován kyslík, oxid uhelnatý, oxid siřičitý, plynné chloridy, těžké kovy a tuhé znečišťující látky.

##### 4.4.1 TĚŽKÉ KOVY V PALIVU

Obsah těžkých kovů (TK) v biopalivu byl stanoven vysokotlakým mikrovlnným rozkladem (CEM Mars 5, USA) pomocí lučavky královské ( $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  v objemovém poměru 1:3). Vzniklý digestát byl pak převeden do odměrné baňky a těžké kovy stanoveny metodou atomové emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou dle ISO 11885. Tabulka 16 uvádí obsahy těžkých kovů v použitém biopalivu.

Tabulka 16 Obsahy těžkých kovů v biopalivu

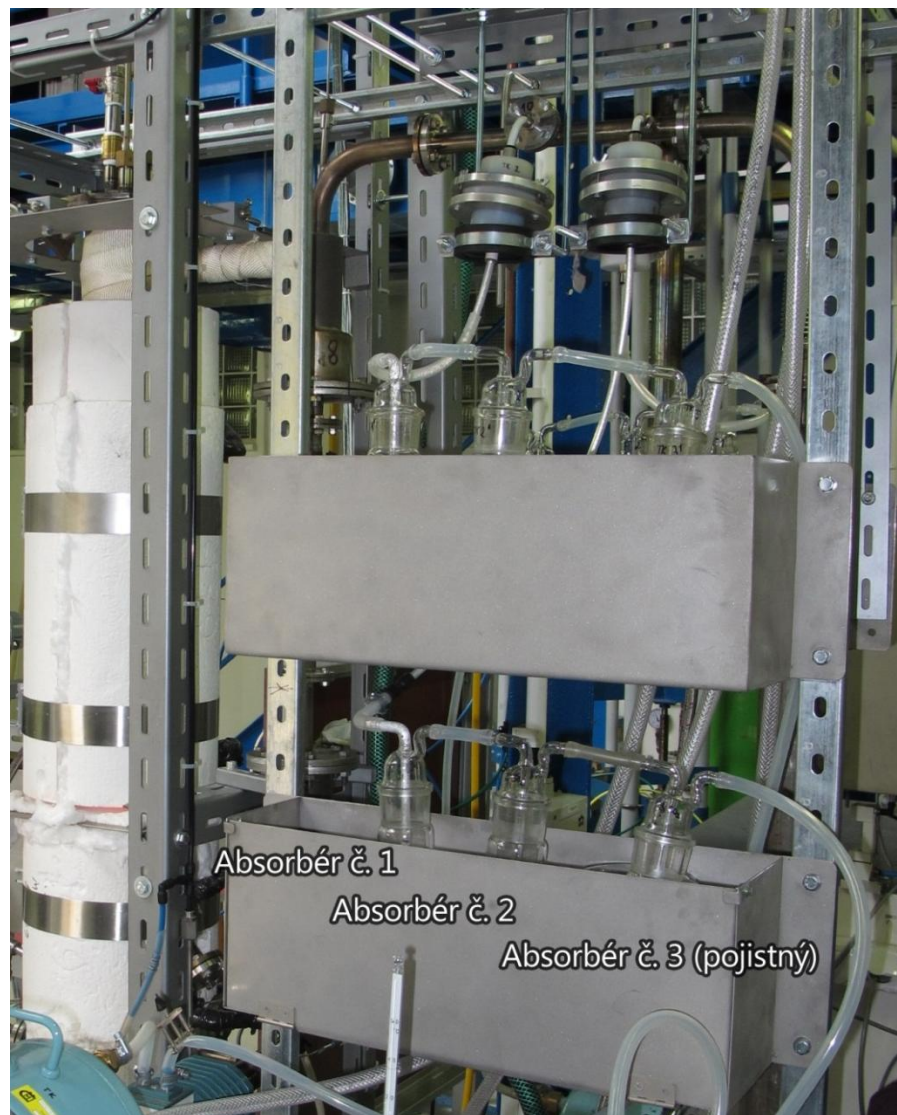
Složka	hm. %
As	< 0,5
Cd	0,55
Cr	1,14
Cu	2,8
Fe	824
Ni	1,0
Pb	13,8
Zn	85,4

##### 4.4.2 SPALINY

Veškeré látky emitované do ovzduší během spalování kontaminované kukuřičné slámy byly analyzovány dle současně platných technických norem. Limitní hodnoty uvedené v těchto normách jsou uvedeny v  $\text{mg}/\text{m}^3$  v suchém plynu, za normálních podmínek 273 K a 101,3 kPa a při vztažném obsahu  $\text{O}_2$  11 obj. %.



Na začátku se připraví všechny skleněné části, filtry a potřebné absorpční roztoky pro odběrové zařízení. Pak se trať, dle příkladu uvedeného v normě sestaví. Všechny potřebné nádoby a fritovací absorbéry je třeba před odběrem důkladně propláchnout. Dva ze tří absorbérů jsou naplněny příslušnými absorpčními roztoky, poslední je prázdný (obrázek 12). Aby se zabránilo zahřívání absorpčních roztoků, absorbéry byly chlazeny ledem.



Obrázek 12 Vzorkovací (odběrová) trať

Celá vzorkovací trať musí před odběrem projít zkouškou těsnosti. Ta se ověřuje následujícím způsobem:

1. sestaví se celý vzorkovací systém včetně naplnění absorbérů,
2. uzavře se ústí hubice vzorkovací sondy,
3. zapnou se čerpadla,
4. po dosažení minimálního tlaku se odečte průtok.

Průtok netěsnostmi se musí změřit a nesmí překročit 2% očekávaného průtoku vzorku plynu. Odběry  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_2$  probíhaly po dobu 30 minut, resp. 2 hodiny v případě těžkých kovů při průtoku plynu  $2 \text{ dm}^3$  za minutu, opakovaly se 3krát. Zaznamenával se stav plynoměru (počáteční objem) a čas.

Po skončení odběru se čerpadlo vypne. Je třeba se vyvarovat úniku absorpčního roztoku z absorberu. Znovu se zaznamená stav plynoměru a čas. Absorbéry se opatrně vyjmou z tratě a exponované absorpční roztoky vzorku se kvantitativně převedou do jedné odměrné baňky, popř. k tomu určených nádob – v našem případě vzorkovnice. Absorbéry, skleněné frity, i pojistný absorber se propláchnou absorpčním roztokem a vše se přidá do vzorkovnice k ostatním roztokům.

Při dalším opakování odběru se znovu opakuje výše popsáný postup.

#### **4.4.2.1 O<sub>2</sub>**

Stanovení kyslíku probíhalo instrumentální (on-line) metodou s využitím magnetických vlastností jeho molekuly. Plyn se odebíral na komíně a celé měření probíhalo plně automatizovaně na paramagnetickém analyzátoru kyslíku (Oxymat 5 M). Použitý měřicí rozsah přístroje byl 0–20,9 obj. %.

#### **4.4.2.2 CO**

Oxid uhelnatý byl stanoven taktéž instrumentální (on-line) metodou stanovení. Místo odběru bylo stejné jako v případě kyslíku komín. Měření probíhalo na jednosložkovém infračerveném analyzátoru NDIR (Uras 14), který využívá schopnost absorpce určitého vlnového záření, které jím prochází. Použitý měřicí rozsah přístroje byl 0–4000 ppm.

#### **4.4.2.3 Těžké kovy**

Obsah těžkých kovů se stanoví dle postupu uvedeného v evropské normě ČSN EN 14385. Jelikož většinu sledovaných prvků nelze kvantitativně zachytit sorpcí plynné fáze v absorpčních roztocích, jsou výsledky uváděny jako celková hmotnostní koncentrace, tj. jejich obsah v plynné fázi, podíl těchto prvků rozpuštěný v kapičkách a sorbovaných na pevných částicích.

Z potrubí či komína se odebere za podmínek uvedených v kapitole 4.3 reprezentativně vzorek spalin. Prachové částice v odebraném vzorku plynu se zachytí na filtru. Proud plynného vzorku je dále veden sérií absorberů. Ty obsahují absorpční roztoky (směs shodných objemů kyseliny dusičné a peroxidu vodíku doplněná devítinásobným objemem vody), v nichž se zachytí materiál prošlý filtrem. K analýze obsahu těžkých kovů se shromažďují filtry, absorpční roztoky a oplachové roztoky. Vzniklý digestát je pak převeden do odměrné baňky.

Jak již bylo řečeno výše, pro každý prvek se stanovuje celková hmotnostní koncentrace a nerozlišuje se podíl zachycený na filtru a v absorpčním roztoku.

Vzhledem k lokálním dispozicím v místě odběru nebyl realizován izokinetický odběr.

#### 4.4.2.4 SO<sub>2</sub>

Stanovení oxidu siřičitého bylo provedeno normovanou referenční metodou (NRM) dle evropské normy ČSN EN 14791 – manuální metodou vzorkování, iontovou chromatografií v rozmezí hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub> 0,5 mg/m<sup>3</sup> až 1000 mg/m<sup>3</sup>. Celková nejistota NMR nesmí překročit ± 20 % z denního emisního limitu.

Tato evropská norma slouží ke stanovení oxidu siřičitého (SO<sub>2</sub>) v plynu proudícím komíny a potrubím. Vyhřívanou sondou s regulovanou teplotou se odebere přes filtr reprezentativní vzorek plynu. Tento vzorek je veden do absorpčního roztoku peroxidu vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) s hmotnostním zlomkem 0,3 %. Oxid siřičitý obsažený ve vzorku plynu je v roztoku absorbován a oxidován na síranový aniont. Hmotnostní koncentrace síranů v absorpčních roztocích se stanoví následně metodou iontové chromatografie.

Vzhledem k lokálním dispozicím v místě odběru nebyl realizován izokinetický odběr.

#### 4.4.2.5 Plynné chloridy

Chloridové anionty byly stanoveny normovanou referenční metodou (NRM) dle evropské normy ČSN EN 1911 analytickou metodou pro stanovení plynných chloridů emitovaných do ovzduší z potrubí, komínů, výpustí a výdechů.

Uvedená metoda slouží ke stanovení koncentrací chlorovaných látek v odpadních plynech. Po průchodu vzorkovacím systémem zahrnujícím odlučovač částic přechází tyto látky v absorpčním roztoku na Cl<sup>-</sup> ionty. V určitém časovém období se ze spalínovodu reprezentativním způsobem odebere vyhřívanou sondou známý objem odpadního plynu řízeným průtokem. Proud plynu obsahující plynné chloridy je veden do série absorberů (2 absorberů + 1 pojistná láhev) obsahujících absorpční roztok (voda prostá chloridů).

Pro analýzu byla použita metoda iontové chromatografie v závislosti na předpokládaném rozsahu koncentrace chloridů v měřených roztocích, tedy na koncentraci plynných chloridů ve vzorkovaném odpadním plynu, na objemu odebraného vzorku plynu a na konečných objemech vzniklých roztoků. Metoda stanovení prvků iontovou chromatografií má analytickou mez detekce přibližně od 0,05 mg/l do 0,1 mg/l. Lze ji tedy použít pro měření za všech okolností, v případě nutnosti lze analyzovaný vzorek zředit.

Vzhledem k lokálním dispozicím v místě odběru nebyl realizován izokinetický odběr.

#### 4.4.2.6 Tuhé znečišťující látky

Stanovení koncentrace tuhých znečišťujících látek se provedlo dle evropské normy ČSN 13284-1. Metoda umožňuje stanovení nízkých hodnot hmotnostní koncentrace prachu v plynech proudících potrubím při hmotnostních koncentracích nižších než 50 mg/m<sup>3</sup>.

Podstata metody spočívá v tom, že se z hlavního proudu spalin za splnění izokinetické podmínky oddělí proud vzorku. Jako odběrová trať byla použita stejná trať jako pro odběr chloru a oxidu siřičitého. Prach nesený plynem se odloučí na předem zváženém plochém filtru, který se pak vysuší a zváží. Pokud dojde k usazení prachu v části vzorkovací trati

předcházející filtru, musí být rovněž odebrán a zvážen. Výslednou hmotnostní koncentrací plynu je tedy posléze nárůst hmotnosti filtru a hmota usazená na částech vzorkovací tratě.

Vzhledem k lokálním dispozicím v místě odběru nebyl realizován izokinetický odběr, stejně jako v případě  $\text{SO}_2$  a  $\text{Cl}^-$ .

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výstupem práce jsou výsledky naměřené během experimentu probíhajícího v rámci kampaně spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidním loži písku za optimalizovaných provozních podmínek. Data byla sbírána průběžně po dobu trvání konkrétního spalovacího procesu standardizovanými metodami dle evropských norem, které byly popsány v kapitole 4.4

### 5.1 BIOMASA

V rámci experimentu byla ke spalování použita kompaktní nedřevní biomasa pocházející z kontaminované kukuřičné slámy. Jak uvádějí mnozí autoři (Xiang, Vassilev), jedná se o biomasu se zvýšeným obsahem draslíku. V průběhu spalování bylo proto potřeba předvídat chování takového paliva, především vzhledem k jeho náchylnosti ke spékání tavení, což na základě experimentu uvádějí švédští vědci (Xiong). V tabulce 17 jsou uvedeny chemické vlastnosti použitého tuhého paliva.

Tabulka 17 Chemické vlastnosti tuhého paliva

<b>Materiál</b>	<b>původní</b>	<b>suché palivo</b>	<b>daf</b>
Vlhkost (hm. %)	9,7	-	-
Celková hořlavina (hm. %)	85,3	94,4	100,0
Popel (hm. %)	5,0	5,6	-
Prchavá hořlavina (hm. %)	68,9	76,3	80,8
Neprchavá hořlavina (hm. %)	16,4	18,1	19,2
Spalné teplo (MJ/kg)	16,7	18,4	19,5
Výhřevnost (MJ/kg)	15,3	17,1	18,2
Uhlík (hm. %)	41,4	45,8	48,5
Vodík (hm. %)	5,3	5,9	6,2
Dusík (hm. %)	0,9	1,0	1,1
Kyslík (hm. %)	37,6	41,6	44,0
Síra - celková (hm. %)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Síra spalitelná (hm. %)	0,07	0,8	0,8
Chlor (hm. %)	0,11	0,13	0,13
Fluor (hm. %)	0,01	0,01	0,01
Brom (hm. %)	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Pokud porovnáváme náš použitý materiál s kompaktní kukuřičnou biomasou spalovanou během rakouského experimentu (Oberberger, 2004), popř. s požadavky Zákona 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, dojdeme následujících tvrzení:

- Vlhkost byla v rámci našeho experimentu 9,7 hm. %, což je hodnota o téměř třetinu vyšší než vlhkost rakouského paliva (6,4 hm. %). Požadovaná vlhkost dle zákona musí být nižší než 20 hm. %, což naše palivo splňuje.
- Celková hořlavina odpovídala předpokládaným hodnotám pro nedřevní biomasu
- Obsah popela je totožný s rakouským palivem. Hodnoty 5,6, resp. 5,4 hm. % splňují požadavky na kvalitu paliva dle zákona, ten uvádí vyhovující obsah pod 25 hm. %.
- Obsah prchavé hořlaviny je v nedřevní biomase obecně vysoký (Khan, 2009) – hodnoty uvedené v tabulce 16 toto tvrzení potvrzují.
- Hodnoty spalného tepla a výhřevnost paliva použitého ke spalování je srovnatelné s diskutovaným experimentem. Zákon požaduje výhřevnost vyšší než 10 MJ/kg, resp. 13 MJ/kg v případě suchého paliva, což naše biomasa taktéž splňuje.
- Obsah uhlíku v palivu je stejný jako v případě rakouského paliva (46,7 hm.%).
- Obsah vodíku v palivu je taktéž stejný jako v případě rakouského paliva (5,6 hm. %).
- Dusík byl v našem palivu přítomen ve větším množství (1,0 hm.%). V rakouském palivu byl obsah dusíku zjištěn 0,54 hm. %.
- Obsah síry je v nedřevní biomase všeobecně nízký, v našem případě byly hodnoty celkového obsahu síry nižší než 0,1 hm. %, stejně tak u rakouského paliva.
- Zákon uvádí v požadavcích na kvalitu paliv obsah chloru do 10 000 mg/kg, což použitá biomasa splňuje. Výzkum s peletizovanou kukuřičnou biomasou v rámci portugalského výzkumu (Teixeira a kol., 2012) zjistil vyšší obsah chloru – 0.27 hm%.

## 5.2 EMISE

Během spalovacího procesu byly do ovzduší emitovány látky zatěžující životní prostředí. Dle Zákona 201/2012 Sb. je povinností tyto látky kontrolovat a plnit normy uvedené v tomto zákoně. Pro náš experiment platí specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW tepelných. Jedná se o výkonová měřítka, ve kterých se konstruují a provozují stacionární fluidní kotle či parogenerátory.

Tabulka 18 Emise vybraných látek

Látka	Naměřené množství	Specifické emisní limity
O <sub>2</sub> (vol. %)*	9,3 ± 1,0	–
CO (mg/m <sup>3</sup> )**	362 ± 100	650
TZL (mg/m <sup>3</sup> )**	141 ± 25	250
SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )**	37,1 ± 6,5	800
HCl (mg/m <sup>3</sup> )**	0,6 ± 0,5	–
N <sub>2</sub> O (mg/m <sup>3</sup> )**	19,4 ± 4,0	–

\* – ve spalinách bez pneumotransportu, \*\* – přepočítáno na 11 % O<sub>2</sub> a normální teplotu a tlak

Z tabulky 18 je zřejmé, že všechny potřebné emisní limity byly splněny. Dle legislativy ČR je třeba sledovat oxid uhličitý, tuhé znečišťující látky a oxid siřičitý. Z hodnot uvedených v tabulce 17 jasně vyplývá, že ani v případě kolísání hodnot emisního stropu nebylo dosaženo.

Jak zmiňují mnozí autoři (Khan 2009; Werter 2000) emise během fluidního spalování se předpokládají nižší než emise během konvenčního spalování, a to kvůli nižší spalovací teplotě. Tím je především redukováno množství těkavých látek na výstupu ze spalinovodu.

Oxid uhelnatý jakožto výsledek nedokonalého spalování je považován za ukazatele kvality celého spalovacího procesu, ačkoli některé studie vykazovaly vyšší emise CO za současné vysoké efektivnosti spalování (Khan, 2009). Hodnoty naměřené v rámci diskutovaného experimentu jsou zhruba o třetinu vyšší než hodnoty získané během spalování nedřevní biomasy v rámci nizozemského výzkumu (Elled, 2008). Emisní limity vyžadované současnou legislativou ČR však náš experiment s velkou rezervou splňuje.

Tuhé znečišťující látky jsou unášeny plynem až k výstupu ze spalinovodu a následně jsou emitovány do ovzduší. Jejich součástí bývá materiál fluidní vrstvy, nedopal (nespálený uhlík) a popeloviny. Nedopal je produktem nedokonalého spalování, což úzce souvisí s nízkou teplotou ve spalovacím zařízení. Výsledné hodnoty TZL u našeho experimentu potvrzují tvrzení jiných autorů (Werther 2000; Khan 2009; Obernberger 2004), že emise těchto polutantů jsou při spalování biomasy ve fluidním loži poměrně vysoké. Specifické emisní limity dané legislativou ČR byly však i v tomto případě splněny, i když už s výrazně menší rezervou než v případě CO a SO<sub>2</sub>.

Emise oxidu siřičitého zpravidla nebývají problémem, jelikož už v biomase vstupující do procesu spalování je obsah síry velice nízký (Tabulka 17). Obsah síry ve spalinách souhlasil s tvrzením mnohých autorů o nízkých emisích SO<sub>2</sub>. Specifické emisní limity dané zákonem o ochraně ovzduší náš experiment splňuje, hodnoty dosahují 5% hladiny emisního stropu. Přítomnosti alkalických kovů přispívá k jejímu zabudování do popela (Khan, 2009).

Emise HCl jsou ukazatelem možného vzniku vysoce toxických polychlorovaných dibenzodioxidů a dibenzodifuranů během spalovacího procesu. Jelikož už obsah chloru v palivu byl nízký, předpokládaly se taktéž nízké hodnoty emisí HCl, což se potvrdilo. Legislativa ČR žádné emisní stropy neudává.

Obsah dusíku v nedřevní biomase je relativně nízký, proto můžeme očekávat i nízké emise NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>O (Werther, 2000). Legislativa ČR nestanovuje žádné specifické emisní limity N<sub>2</sub>O pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW tepelných. Naměřené emise N<sub>2</sub>O řešeného experimentu odpovídaly předpokládaným hodnotám tohoto polutantu. Vycházely úměrně obsahu dusíku v palivu i podílu prchavé hořlaviny.

### 5.3 HMOTOVÁ BILANCE

Hlavním výsledkem celého experimentu spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidním loži křemičitého písku bylo získání znalosti distribuce popelovin do tří různých výstupních proudů, a to do:

- ložového popela,
- cyklonového popílku,
- ulétavého popílku.

Tabulka 19 udává procentuální podíl hmotnostních procent popelovin v jednotlivých výstupních frakcích spalovacího procesu.

**Tabulka 19** Bilance popelovin

<b>Ložový popel</b>	<b>Cyklonový popílek</b>	<b>Spaliny a ulétavý popílek</b>
61,30 hm. %	35,80 hm. %	2,90 hm. %

Dle předchozích odhadů bilance popelovin bylo nejvíce ložového popela (61 hm. %), který obsahuje zároveň značný podíl ložového materiálu – křemičitého písku. Ten je z určité části marginálně přítomný i v cyklonovém popílku v důsledku únosu ložového materiálu. Cyklonový popílek tvořil téměř 36 hm. % popelovin. Spaliny a ulétavý popílek tvořily nejmenší procento v celkové bilanci popelovin, a to pouhá 3 hm. %.

Obsah nedopalu v popelovinách byl velmi nízký – pohyboval se okolo 0,13 hm. % – přičemž nejvíce ho bylo nalezeno v cyklonovém popílku.

#### 5.3.1 DISTRIBUCE TĚŽKÝCH KOVŮ

Bilancované těžké kovy, tedy kadmium, měď, olovo a zinek, byly sledovány na všech výstupních proudech ze spalovacího procesu. V následující tabulce (tabulka 20) je uveden procentuální poměr distribuce těžkých kovů mezi jednotlivé produkty spalování. Opět je



srovnáván ložový popel, cyklonová popílek a spaliny, které jsou rozděleny na pevnou fázi (ulétavý popílek) a plynnou fázi.

**Tabulka 20 Distribuce těžkých kovů mezi jednotlivé produkty spalování**

	Ložový popel (%)	Cyklonový popílek (%)	Spaliny (%)		
			popílek	plynná fáze	celkem
Cd	4,1	73,5	22,4	-	22,4
Cu	76,1	21,2	2,5	0,2	2,7
Pb	63,1	15,8	18	3,1	21,1
Zn	65,3	29,7	4,4	0,6	5

Z tabulky 20 je patrné, že v případě kadmia byl jeho největší podíl nalezen v cyklonovém popílku. Vyšší koncentrace kadmia byla nalezena i ve spalinách. Především ulétavému popílku je třeba věnovat zvláštní pozornost, jelikož kromě kontaminace potravního řetězce je kadmium pro životní prostředí také nebezpečné tím, že je člověkem přijímáno orálně, čili vdechováním. Kadmium je kumulativním jedem, jeho obsah v organismu se časem zvyšuje a hromadí se v játrech a ledvinách, které může vážně poškodit (Gil, 1995).

Ostatní řešené prvky (měď, olovo a zinek) byly shodně nalezeny v největším množství v ložovém popelu. V tomto případě je pak potřeba sledovat množství konkrétního kovu, které je možné uvolnit do životního prostředí. Legislativní předpisy stanovují limitní hodnoty pro obsah těžkých kovů pro využití produktů spalování jako hnojiva, popřípadě jeho využití ve stavebnictví jako přísada do stavebních materiálů

### 5.3.2 OBSAH TĚŽKÝCH KOVŮ V POPELOVINÁCH

Bilance těžkých kovů byla opětovně sledována ve třech výstupních proudech, stejně jako v předchozích případech. Konkrétní naměřené hodnoty obsahu těžkých kovů v popelovinách jsou uvedeny v tabulce 21.

**Tabulka 21 Obsah sledovaných těžkých kovů v popelovinách**

<b>Prvek</b>	<b>Ložový popel* (mg/kg)</b>	<b>Cyklonový popílek (mg/kg)</b>	<b>Ulétavý popílek (mg/kg)</b>
Cd	0,03	15,3	54,5
Cu	12,6	96	129,3
Pb	13,3	91,1	1223,7
Zn	75,3	935,9	1657,8

\* směs ložového popelu a materiálu fluidní vrstvy, hodnota pro samotný ložový popel nelze stanovit

Z tabulky 21 vyplývá, že nejmenší obsah sledovaných těžkých kovů v popelovinách byl přítomen v ložovém popelu (resp. směsi ložového popela a materiálu fluidní vrstvy). Naopak největší množství těžkých kovů bylo nalezeno v ulétavém popílku. Cyklonový popílek se svým obsahem sledovaných prvků pohyboval vždy v intervalu mezi dvěma výše zmíněnými extrémy. Z tabulky tedy jasně plyne, že čím je popelovina dále ve spalovacím procesu, tím vyšší je její koncentrace ve výstupním proudu. Tedy následuje hierarchii, kde na prvním místě v množství těžkých kovů stojí ulétavý popílek, následován cyklonovým popílkem a na poslední pozici bychom mohli stavět ložový popel.

Někteří autoři (Pöykiö, 2009) zavádějí takzvaný faktor obohacenosti („enrichment factors“) jako poměr množství cyklonového popílku ku ložovému popelu. Vyjadřují tak chování těžkých kovů během spalovacího procesu, resp. jejich těkavosti. Hodnoty faktoru obohacenosti uvádí tabulka 22. Stoupající hodnota EF vyjadřuje velkou těkavost kovů během spalování a jejich následnou kondenzaci (tím obohacování cyklonového popílku) a naopak nízké hodnoty EF jsou indikátory malé těkavosti a formace těžší minerální frakce v ložovém popelu.

**Tabulka 22 Obsah naměřených těžkých kovů v popelovinách a faktor obohacenosti**

<b>Prvek</b>	<b>Ložový popel* (mg/kg)</b>	<b>Cyklonový popílek (mg/kg)</b>	<b>EF</b>
Cd	0,03	15,3	510
Cu	12,6	96	7,6
Pb	13,3	91,1	6,8
Zn	75,3	935,9	12,4

Z tabulky 22 vyplývá, že mezi řešenými těžkými kovy bylo nejvíce těkavé kadmium, naopak nejvíce v ložovém popelu zůstávalo olovo, což potvrzuje i čínský experiment – tento jev se přisuzuje mimo jiné sorpčním schopnostem písku jako ložového materiálu. Literatura uvádí, že písek může vázat až 72 % veškerého olova (Lianming, 2012). Dalším důležitým faktorem je doba zdržení popela – ta je nejdelší u cyklonového popílku, tedy i tento fakt hraje

zásadní roli u obsahu těžkých kovů v této frakci. Těkavější kovy mají možnost kondenzovat a sorbovat se na povrch částic přítomných v cyklonovém popílku.

**Tabulka 23 Hmotnostní koncentrace sledovaných těžkých kovů ve spalínách**

<b>Hm. koncentrace ve spalínách, 11 % O<sub>2</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	
Cd	0,036
Cu	0,783
Pb	0,993
Zn	5,432

\*pozn. vztaženo na suché spaliny, teplotu 0 °C a tlak 101,325 kPa

V současné době neexistuje legislativa, která reguluje obsah těžkých kovů ze spalování biomasy (tabulka 23). Jen pro orientaci by teoreticky bylo možné posoudit naše naměřené hodnoty se starými legislativními předpisy. Dojdeme závěru, že nevyhovující je jedna hodnota, a to sice hmotnostní koncentrace zinku ve spalínách, která překračuje dříve povolený limit 5 mg/m<sup>3</sup> (Vyhláška č. 205/2009 Sb.).

### 5.3.3 APLIKACE POPELA NA ZEMĚDĚLSKOU PŮDU

Popel ze spalování biomasy je teoreticky možné aplikovat na zemědělskou půdu. Obvykle je bohatý na živiny a stopové prvky. Zároveň je výhodné ho aplikovat při potřebě úpravy hodnoty pH.

Obsah těžkých kovů v popelu z biomasy, alkalita a přítomnost spečenin významně ovlivňují jeho následné materiálové využití, tj. zda popel bude možno druhotně využít, nebo bude vhodný pouze k uložení na skládku.

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.4.2, legislativa ČR prozatím aplikaci popela z biomasy na zemědělskou půdu neřeší. Popel proto tedy mnohdy nesmyslně putuje na skládky komunálního odpadu, aniž by se jeho mnohdy cenný obsah živin využil. Jelikož popel nemá stálé vlastnosti (ty se liší v závislosti na mnoha faktorech, jak již bylo uvedeno dříve), je třeba, aby každému takovému druhotnému využití popela předcházela jeho rozbor. Je třeba se koncentrovat na prvky, které mohou negativně ovlivnit životní prostředí, tedy těžké kovy. Obecně můžeme říci, že pro člověka prokazatelně toxické jsou ze zkoumaných prvků olovo a kadmium, naopak měď a zinek jsou za normálních okolností neškodné.

V současné době je možné uvádět hnojiva do oběhu na území České republiky několika způsoby:

1. hnojiva registrována na základě Zákona o hnojivech,
2. typová hnojiva na základě tzv. ohlášení,
3. hnojiva ES – podle Nařízení EP a Rady č. 2003/2003 o hnojivech,
4. vzájemné uznávání.



Vyhláškou č. 474/2000 Sb., ve znění pozdějších předpisů, jsou stanovena typová hnojiva, která mohou být ohlašována nebo registrovaná bez přezkušování. Všechny čtyři výše zmíněné způsoby existují vedle sebe. V distribuční síti se tedy můžeme setkat s totožným výrobkem, avšak jednou uváděným do oběhu dle národních pravidel, jindy dle pravidel EU. Plnění jednotlivých požadavků, na základě kterých je hnojivo uvedeno do oběhu, však nelze libovolně kombinovat. Hnojivo musí vždy splnit všechna kritéria, dle kterých je v rámci daného systému posuzováno. Pokud je posuzováno dle pravidel EU, může být uvedeno do distribuční sítě celé EU, hnojivo posuzováno dle národních předpisů může být prodáváno jen na území ČR (ÚKZÚZ, Praha).

V rámci experimentu byly odebírány těžké kovy ze tří výstupních frakcí – ložového popela, cyklonového a ulétavého popílku. Hodnoty obsahu těžkých kovů jsou znovu uvedeny v následující tabulce (tabulka 24) a zvýrazněny jsou hodnoty, které jsou v rozporu se zákonem. Aplikace popela na zemědělskou půdu se kvůli chybějící legislativě dá posuzovat z několika různých hledisek, a to dle:

- ČSN 465735 pro průmyslové komposty,
- vyhlášky 271/2009 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva,
- vyhlášky 504/2004 Sb. o podmínkách použití kalů na zemědělské půdě.

**Tabulka 24 Plnění legislativních požadavků**

Prvek	Ložový popel*	Cyklonový popílek	Ulétavý popílek
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cd	0,03	<b>15,3</b>	<b>54,5</b>
Cu	12,6	96	129,3
Pb	13,3	<b>91,1</b>	<b>1223,7</b>
Zn	75,3	935,9	1657,8
Bilance	61,30%	35,80%	2,90%

 nesplňuje stanovení požadavků na hnojiva  
 nesplňuje žádný z legislativních předpisů

Z tabulky vyplývá, že problémovými prvky jsou kadmium a olovo. Obsah kadmia v cyklonovém a ulétavém popílku překračuje všechny tři zmíněné legislativní požadavky. Olovo překračuje limit v případě ulétavého popílku, ale zato velice výrazně – i dle nejvyššího limitu (500mg/mg v případě ČSN 465735) dosahuje olovo o téměř 724mg vyšších hodnot než je povolená hranice. Obsah olova v cyklonovém popílku je v rozporu s vyhláškou 271/2009 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva.

Aby mohl být popel z biomasy registrován jako hnojivo, musí splnit požadovanou zrnitost pro bezproblémovou aplikaci a výrobce musí trvale zabezpečit deklarovanou kvalitu. Hnojivo lze oficiálně šířit do oběhu až po provedené registraci na Ústředním kontrolním a zkušebním ústavu zemědělském v Praze. Výroba hnojiva zahrnuje mechanickou úpravu roštového popela – tedy jeho rozdrcení, popřípadě odtranění škváry a nedopalů. Po tomto kroku je potřeba zhomogenizovat popílek z filtrů a cyklonový popílek s mechanicky upraveným roštovým popelem a vyřešit otázku skladování této směsi v suchém stavu až do doby její aplikace. Případné ovlhčení směsi z důvodu snížení prašnosti je možno provést krátce před aplikací, aby se předešlo ztvrdnutí směsi. Další možností jak skladovat hnojivo z popela z biomasy je jeho zhutnění, čili peletizace (Váňa, 2010).

Řešením pro využití popela ze spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidním loži křemičitého písku by mohlo být naředění kontaminace, tedy promýchání a homogenizace jednotlivých frakcí. Při současné bilanci popelovin by bylo dosaženo uspokojivých hodnot u všech problematických prvků a splněny i všechny legislativní požadavky, kterými je teoreticky možné se řídit v případě aplikace popela z biomasy na zemědělskou půdu. Situace v praxi je však o něco komplikovanější. Ústřední a kontrolní úřad zemědělský povoluje registrovat hnojiva jen taková, která vyhovují legislativním požadavkům – tedy, pokud některá z frakcí překračuje povolený limit, musí být automaticky vyloučena. V našem konkrétním případě je situace taková, že ložový popel obsahuje velké množství ložového materiálu, tedy křemičitého písku, tudíž jeho aplikace na pole nepřipadá v úvahu. Naopak ulétavého popílku, kterého vzniká spalováním nejmenší množství, uniká z procesu společně se spalinami. Jediná frakce, která připadá v úvahu jako použitelná je výstup horkého cyklonu, tedy cyklonový popílek. Ten je však v našem případě problematický. Jak již bylo uvedeno výše, nesplňuje legislativní limity v případě kadmia, a zároveň z hlediska posuzování dle požadavků na průmyslová hnojiva je nevyhovující obsah olova.

## 6 ZÁVĚR

Spalování biomasy je v energetice stále věnována větší a větší pozornost. Bohužel kvůli tlaku lobistických skupin je česká ekonomika stále o něco více nakloněna spalování fosilních paliv než využívání obnovitelných zdrojů energie. Největší dodavatel energie v ČR využívá biomasu jako alternativní palivo pro spoluspalování s uhlím, přičemž se nesetkáváme s výsledky, kterých by mohlo být dosaženo v případě spalování samotné biomasy, zejména co se emisí týče. Pokud budeme hovořit o procesu spalování ve fluidním loži, v současné době se jedná o jednu z nejefektivnějších dostupných technologií. Díky materiálu fluidního lože dochází ke kvalitnímu prohoření paliva a následnou optimalizací může být dosaženo velmi uspokojivých hodnot emisí.

Největší výzvou při spalování biomasy ve fluidním loži však stále zůstávají technické problémy, které jsou spojeny s tvorbou popela. Jelikož nedřevní biomasa obsahuje vyšší množství alkalických kovů, především draslíku, dochází k tavení, spékání a následné aglomeraci popela a to i při nízkých teplotách. Proto je nezbytné přizpůsobit spalovací podmínky tak, aby se předešlo těmto úskalím. Dalším technologickým problémem je možná koroze reaktoru a poškození systému kvůli zvýšenému obsahu chloridů. Bývá velice náročné určit obecné řešení těchto technologických problémům, jelikož biomasa jako palivo nemá jednotné vlastnosti, proto je celá záležitost mnohdy velice finančně náročná.

Z hlediska ekologie, jak již bylo řečeno dříve, se však stále jedná o příznivou a výhodnou metodu získávání energie a to vše v rámci udržitelného rozvoje. Pokud je biomasa pěstována na půdách nevhodných k zemědělskému využití, můžeme považovat produkci energetické fytohmoty za způsob šetrný k životnímu prostředí. V případě, že kvůli biomase pro energetické účely musí ustoupit rostlinná produkce, vzbuzuje celý princip získávání paliva pro obnovitelné zdroje nedůvěru a tím působí negativně.

Stejně tak jako většina ostatních lidských činností spalování biomasy produkuje odpad, se kterým je potřeba náležitě zacházet. Abychom dodrželi zásady hierarchie nakládání s odpady, skládkování popela je tou poslední možnou alternativou. Prioritou by mělo vždy být materiálové využití. Bohužel současná legislativa ČR neřeší využití popela ze spalování biomasy jako hnojiva na zemědělskou půdu. Nabízí se jen několik regulí, dle kterých je možné posuzovat popel jako hnojivo. V našem případě jsme došli závěru, že popel ze spalování kontaminované kukuřičné slámy není nejlepším hnojivovým prostředkem. Nejen, že v případě Pb a Cd nesplňuje žádný z použitelných legislativních předpisů, ale i z hlediska bilance popelovin se ukázal jako neperspektivní. Teoreticky vzniká popela docela značné množství a problémovým je zejména cyklonový a ulétavý popílek. Z praktického hlediska je však využití ložového popela, kterého vzniká nejvíce, nereálné, jelikož kromě spáleného paliva obsahuje značné množství ložového materiálu – křemičitého písku. Tyto dvě frakce je problematické od sebe v rámci procesu oddělit. Ulétavý popílek téměř v celém svém objemu uniká z komína společně se spalinami. Jedinou možnou využitelnou frakcí tedy zůstává výstup z horkého cyklónu, cyklonový popílek, který je právě problematický svým obsahem těžkých kovů.

Závěrem je však nutno říci, že byla prokázána možnost účinně spalovat předupravenou kukuřičnou slámu ve fluidním reaktoru se stacionární bublinovou fluidní vrstvou. To vše i za procesních podmínek, které byly ztíženy přítomností významného podílu draslíku. Aby se omezila primární i sekundární aglomerace popelovin byly navrženy odpovídající operační podmínky za současně přijatelného množství CO ve spalinách a velmi nízkém obsahu nedopalu v reziduích. Obsah tuhých znečišťujících látek byl v úrovni 2/3 emisního limitu. Hlavním výstupním proudem pro Cu, Pb, Zn byl ložový popel. Pouze kadmium se koncentrovalo ve větší míře v cyklonovém popílku. Další možností jak optimalizovat procesní podmínky pro biomasu s extrémně vysokým obsahem draslíku (kompaktovanou kukuřičnou slámu) by byla záměna fluidní vrstvy, popřípadě volba vhodného aditiva do spalovacího procesu.

## 7 SEZNAM LITERATURY

- Baerenthaler C., Zischka M., Haraldsson C., I. Obernberger: Determination of Major and Minor Ash-forming Elements in Solid Biofuels. *Biomass Bioenergy* 30, 2006.
- Baker A. J. M., Brooks R. P.: Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements – A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry, *Biorecovery* (1989)
- Barmina I., Lickrastina A., Zake M., Arshanitsa A., Solodovnik V., Telisheva G.: Effects of Main Characteristics of Pelletized Renewable Energy Resources on Combustion Characteristics and Heat Energy Production. *Chemical Engineering Transaction* 29. 2012
- BEC, Biomass Energy Centre. Surrey, 2008 <http://www.biomassenergycentre.org.uk>
- Biedermann, F., Obernberger, I.: Ash - related Problems During Biomass Combustion and Possibilities for Sustainable Ash Utilization. 2005. Dostupné z WWW: <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>
- Český statistický úřad. Odhady sklizní Dostupné z WWW: <http://www.czso.cz/csu/csu.nsf/informace/csk1101212.doc>
- Chaney, R. L.: Plant Uptake of Inorganic Waste Constituents. Noyes Cata Corporation, USA. 1983.
- Chaney, R.L., Angle, J.S., McIntosh, M.S., Reeves, R.D., Li, Y.-M., Brewer, E.P., Chen, K.-Y., Roseberg, R.J., Perner, H., Synkowski, E.C., Broadhurst, C.L., Wang, S., Bakera, A.J.M.: Using hyperaccumulator plants to phytoextract soil Ni and Cd. Conference paper, *Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences* 60. 2005
- Demeyer A., Voundi Nkana J. C., Verloo M.: Characteristic of Wood Ash and Influence on Soil Properties and Nutrient Uptake: an Overview. *Bioresource Technologies* 77, 2001.
- Erickson T.: Trace Element Emissions Project. Final Technical Progress Report. Energy and Environmental Research Center. 99-EERC-06-06 (1999).
- Farrell AE, Gopal AR. Bioenergy research needs for heat, electricity, and liquid fuels. *MRS Bulletin* 2008;33:373–80.
- FÚNM: ČSN 46 5735 pro průmyslové komposty, 1991
- Gil J., Moral R., Gomez I., Navarropedreno J., Mataix J. (1995). Effects of cadmium on physiological and nutritional aspects of tomato plants – Soluble and RUBOSCO proteins and nutrient evolution. *Fresenius Environmental Bulletin* 4: 436-440.
- Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: Transport Velocities of Different Particulate Materials in Pneumatic Conveying. *Chem. Pap.* 60, 74–77 (2006).
- Hartmann, H.: Influences on the Quality of Solid Biofuels, Proceedings of the 10th European Bioenergy Conference 1998, Würzburg, GERMANY



Jakubes, Jaroslav: Spoluspalování biomasy s fosilními palivy – od výzkumu k praktickému využití. Biom.cz [online]. 2010-10-20 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/spoluspalovani-biomasy-s-fosilnimi-palivy-od-vyzkumu-k-praktickemu-vyuziti>>. ISSN: 1801-2655.

Jenkins B. M., Baxter L. L., Miles Jr, T. R., Miles T. R.: Combustion Properties of Biomass. Fuel Processing Technology 54, 1998.

Khan A. A., De Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H.: Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies. Fuel Processing Technology 90, 2009.

Kuovo P., Backman R.: Estimation of Trace Element Release and Accumulation in Sand Bed during Bubbling Fluidized Bed Co-combustion of Biomass, Peat and Refuse-derived Fuels. Fuel 82, 2003.

Lianming L., Chunjiang Y., Jisong B., Qinhui W., Zhongyang L.: Heavy Metal Characterization of Circulating Fluidized Bed Derived Biomass Ash. Journal of Hazardous Materials 233 – 234, 2012.

McKendry, P.: Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technol 2002;83:37–46.

Meers E., Van Slycken S., Adriaensen K., Ruttens A., Vangronsfeld J., Du Liang G., Witters N., Thewys T., Tack F.M.G.: The Use of Bioenergy Crops (*Zea Mays*) for Phytoattenuation of Heavy Metals on Moderately Contaminated Soils: A Field Experiment. Chemosphere 78. 2010

Meers, E., Ruttens, A., Hopgood, M., Lesage, E., Tack, F.M.G.: Potential of Brassica rapa, Cannabis sativa, Helianthus annuus and Zea mays for Phytoextraction of Heavy Metals from Calcareous Dredged Sediment Derived Soils. Chemosphere 61, 2005.

Miles, T.R.: Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants, Research Report volume I, II., National Renewable Energy Laboratory, Oakridge, US

Ministerstvo zemědělství: Situační a výhledová zpráva – obiloviny, 2012

Nářízení vlády č. 146/2007 Sb., o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší

Obernberger I., Thek G.: Physical Characterization and Chemical Composition of Densified of Biomass Fuels with Regard to Their Combustion Behaviour. Biomass and Bioenergy 27, 2004.

Obernberger I., Threk G.: Physical Characterisation and Chemical Composition of Densified Biomass Fuels with Regard to Their Combustion Behaviour, Biomass and Bioenergy, 2004.

Peer W. A., Baxter I. R., Richards E.L., Freeman J. L., Murphy A. S.: Phytoremediation and Hyperaccumulator Plants (2005), Dostupné z <<http://naturalsystems.uchicago.edu>>

Petříková, V: Rostliny pro energetické účely. Česká energetická agentura, dostupné z <http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/rostliny-pro-energetick-ely.pdf>

Petříková, Vlasta, Punčochář, Miroslav: Biomasa – alternativní palivo z hlediska chemického složení. Biom.cz [online]. 2007-07-16 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-alternativni-palivo-z-hlediska-chemickeho-slozeni>>. ISSN: 1801-2655.

Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Feeding Small Quantities of Particulate Solids. Powder Technol. 142, 1–6 (2004).

Pohořelý M., Šyc M., Krček M., Tošnarová M., Durda T., Svoboda K., Hartman M., Punčochář M.: Fluidní spalování kontaminované biomasy I. Výzkumná zpráva čís. 5, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i, Praha (2011).

Pohořelý M., Šyc M., Krček M., Tošnarová M., Durda T., Bludská J., Svoboda K., Hartman M., Punčochář M.: Fluidní spalování kontaminované biomasy II. Výzkumná zpráva čís. 6, pp. 38, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i, Praha (2012).

Pohořelý, M.: Stanovení užitečné energie vázané v tuhém palivu. VŠCHT, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, 2013. Dostupné z <http://www.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lap/MP-lap03.pdf>

Pöykiö R., Rönkkömäki H., Nurmesniemi H., Perämäki P., Popov K., Välimäki I., Tuomi T.: Chemical and Physical Properties of Cyclone Fly Ash from the Grate-fired Boiler Incineration of Forest Residues at a Small Municipal District Heating Plant (6MW). Journal Hazardous Materials 162. 2009

Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Ensley, B.D., Chet, I., Raskin, I.: Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants. Nat. Biotechnology, 1995.

Teixeira P., Lopes H., Gulyurtlu I., Lapa N., Abelha P.: Evaluation of Slagging and Fouling Tendency during Biomass Co-firing with Coal in Fluidized Bed. Biomass and Bioenergy 39, 2012.

The Brilliance of Bioenergy, Ralph E. H. Sims, 2002, James & James Publishers, London

Tlustoš P., Habart J.: Využití průmyslových rostlin k remediaci kontaminovaných půd (2009). Dostupné z <http://biom.cz>

ÚNMZ: Česká technická norma ČSN EN 13284-1: Stacionární zdroje emisí – Stanovení nízkých hmotnostních koncentrací prachu – manuální gravimetrická metoda. 2002

ÚNMZ: Česká technická norma ČSN EN 14385: Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí – Stanovení celkových emisí As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, a V. 2004

ÚNMZ: Česká technická norma ČSN EN 14791: Stacionární zdroje emisí – Stanovení oxidu siřičitého – Referenční metoda. 2006

ÚNMZ: Česká technická norma ČSN EN 1911: Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace plyných chloridů vyjádřených jako HCl – Normovaná referenční metoda. 2011

US Environmental Protection Agency: Introduction to Phytoremediation. EPA/600/R-99/107. National Risk Management Research Laboratory, 2000.

V. Pekárek, M. Punčochář, M. Bureš, R. Grabic, E. Fišerová, Effects of sulfur dioxide, hydrogen peroxide and sulfuric acid on the de novo synthesis of PCDD/F and PCB under model laboratory conditions, Chemosphere 66 (2007)

Van Loo, S., Koppejan, J.: The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, Earthscan, 2008. 38 – 49

Váňa, J.: Využití popela ze spalování biomasy. VÚRV Praha Ruzyně, 2010. Dostupné z <http://www.tretiruka.cz>

Vassilev, S. V. a kol.: An overview of the chemical composition of biomass, Fuel 89

Voláková, P.: Biomasový popel – prvkové složení a možnosti jeho využití, 2010. Dostupné z <http://www.biom.cz>

Vyhláška č. 205/2009 Sb. o zjišťování emisí ze stacionárních zdrojů a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší

Vyhláška MŽP 271/2009 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva

Vyhláška MŽP 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělskou půdu

Vyhláška MŽP 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší

Vysloužilová M.: Dekontaminace půd zatížených rizikovými prvky – stanovení fytoextrační účinnosti rostlin pěstovaných v rotačním osevním postupu, Výzkumný ústav meliorací a ochrany půd Praha (2005). Dostupné z <http://www.mze-vyzkum-infobanka.cz>

Weger J., Havlíčková K.: Zásady a pravidla pěstování rychle rostoucích dřevin (r.r.d.) ve velmi krátkém obmýtí. Biom.cz, 2002.

Weston K.: Introduction to Combustion. University of Tulsa, 2001. Dostupné online z <http://www.personal.utulsa.edu>

Xiong, S., Öhman, M., Zhang, Y., Lestander, T.: Corn Stalk Ash Composition and Its Melting (Slagging) Behavior during Combustion. Energy Fuels, 2010

Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší

Zimolka J., a kol.: Kukuřice – hlavní a alternativní užitkové směry. Proffi Press, 2008.