

**Česká zemědělská univerzita v Praze**  
**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**  
**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Dopady mezinárodních úmluv na producenty popela ze  
spalování biomasy**

**Diplomová práce**

**Autor práce: Bc. Hana Süsová**

**Vedoucí práce: Ing. Jan Habart, Ph.D.**

© 2013 ČZU v Praze

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Dopady mezinárodních úmluv na producenty popela ze spalování biomasy" jsem vypracovala samostatně pod vedením 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 \_\_\_\_\_

## **Poděkování**

Ráda bych touto cestou poděkovala panu Ing. Janu Habartovi, Ph.D. za pomoc při sestavování této práce a její koncepce, za odborné konzultace a připomínky. Dále bych ráda poděkovala své rodině za trpělivost a podporu při studiu.

## SOUHRN

Diplomová práce „Dopady mezinárodní úmluv na producenty popela ze spalování biomasy“ je porovnáním výsledků dvou producentů popela ze spalování biomasy a možným dopadem mezinárodních chemických úmluv. Cílem práce je zjistit, zda popel ze spalování biomasy podléhá mezinárodním úmluvám a jakým způsobem se k tomu musí stavět producenti popela. Výsledky rozboru popela obou provozoven dále porovnat s platnou legislativou.

Literární přehled je věnován problematice biomasy, jejího spalování, charakteru popela a legislativnímu rámci ČR a některých členských států EU. Dále popisuje Stockholmskou úmluvu o organických polutantech, úmluvu REACH a možnosti využití popela na zemědělské a lesní půdě. V praktické části jsou porovnávány výsledky dvou provozoven na spalování biomasy, provozovny A splňující legislativní normy na registraci hnojiva a provozovny B bez registrace vykazující popel jako odpad. Jedná se o analýzu zahrnující porovnání výsledků s legislativou ČR a vybraných členských států EU.

Diskuze je řešena formou porovnávání výsledků s platnou českou legislativou a vybranými státy EU. A na základě zjištěných výsledků se ukazuje, že popel ze spalování biomasy nesplňuje dané legislativní normy pro výrobu průmyslových hnojiv, ale paradoxně pouze pro výrobu průmyslového kompostu v ČR popř. může být použit jako přísada pro výrobu hnojiv. Souběžně s těmito zjištěními se dále ukázalo, že popel neobsahuje organické polutanty, kterých se týká Stockholmská úmluva. V důsledku překračování legislativních limitů na výrobu hnojiv se dá říci, že popel spadá spíše do kategorie odpad a tedy je vyňat z úmluvy REACH. Z pohledu zjištěných skutečností lze konstatovat, že dopad mezinárodních úmluv není žádný.

Klíčová slova: biomasa, spalování biomasy, popel, legislativa, mezinárodní úmluvy

## **SUMMARY**

The thesis "The impact of international conventions on producers of ash from the combustion of biomass" by comparing the results of two producers ash from the combustion of biomass and the potential impact of international chemical conventions. The aim is to determine whether ash from the combustion of biomass is subject to international conventions and how it can influence the ash producers. The results of the analysis of the ashes of both establishments further compared with the current legislation.

A review of literature is devoted to biomass, its combustion, ash and character of the legislative framework of the Czech Republic and some EU Member States. It also describes the international chemical conventions and possibilities of ash use in agricultural and forest land. In the practical part compared the results of two plants to biomass, establishment and compliance with legislative standards for registration of fertilizers and plant B without registration showing the ash as waste. It is an analysis involving comparison of the results with the legislation of the Czech Republic and selected EU Member States.

Discussion is addressed by comparing the results with valid Czech legislation and selected EU countries. And based on the obtained results, it appears that ash from the combustion of biomass does not meet the legal standards for the production of fertilizers, but paradoxically only for industrial production in the Czech Republic or compost. can be used as an ingredient for the manufacture of fertilizers. In parallel with these findings further showed that the ash does not contain organic pollutants covered by the Stockholm Convention. As a result of the crossing of legislative limits on fertilizer, we can say that the ash falls into the category of waste and therefore is excluded from the Convention REACH. In view of the facts can be stated that the impact of international conventions is not any.

**Keywords:** biomass, biomass combustion, ash, legislation, international conventions

## OBSAH

1.	ÚVOD.....	2
2.	CÍL PRÁCE.....	3
3.	LITERÁRNÍ REŠERŠE .....	4
3.1	Biomasa .....	4
3.1.1	Obnovitelné zdroje a biomasa.....	4
3.1.2	Biomasa.....	4
3.1.3	Energetické využití biomasy .....	5
3.1.4	Zdroje biomasy .....	7
3.1.5	Chemické a fyzikální vlastnosti biomasy .....	8
3.1.6	Přímé Spalování biomasy .....	9
3.1.6.1	Spalování na pevném loži.....	10
3.1.6.2	Spalování na fluidním loži.....	10
3.1.6.3	Prachové spalování .....	11
3.2	Popel.....	12
3.2.1	Faktory ovlivňující vlastnosti popela.....	12
3.2.2	Minerální složení .....	12
3.2.3	Rizikové prvky.....	13
3.2.4	Využití popela.....	15
3.2.5	Situace v České republice.....	16
3.2.6	Situace ve světě .....	17
3.3	Legislativa .....	18
3.3.1	Legislativa v ČR .....	18
3.3.2	Legislativa ve světě .....	23
3.4	Mezinárodní úmluvy.....	26
3.4.1	Stockholmská úmluva .....	26
3.4.2	REACH .....	28
3.4.2.1	Registrace.....	30
3.4.2.2	Evaluace .....	30
3.4.2.3	Autorizace .....	30
4	PROJEKTOVÁ ČÁST .....	31
4.4	Provozovna A .....	31
4.5	Provozovna B .....	32
4.6	Srovnání provozoven z hlediska obsahu rizikových prvků v popelu.....	33

4.6.1	Porovnání popela provozovny A s legislativou .....	35
4.6.2	Porovnání popela provozovny B s legislativou .....	37
4.6.3	Porovnání rizikových prvků v časovém vývoji .....	39
5	DISKUZE .....	42
6	ZÁVĚR .....	45
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	46
8	SEZNAM TABULEK A GRAFŮ .....	49
9	PŘÍLOHY .....	51

## 1. ÚVOD

V posledních letech se svět vyrovnává s hrozbou nedostatku energie. Neustále využívání fosilních paliv je však časově omezeno, proto je nutné zabývat se otázkou obnovitelných zdrojů energie. Mezi takovéto zdroje řadíme využití větru, sluneční potenciál, vodní energie a v největší míře potenciál biomasy. Biomasa v současné době zaujímá až 75% v rámci všech obnovitelných zdrojů.

Spalování biomasy je jeden z nejčastěji využívaných způsobů na výrobu tepla, ohřev vody a v neposlední řadě na výrobu elektrické energie. Palivový základ pro přímé spalování je veškerá rostlinná hmota, tedy fytomasa, včetně dřeva, slámy, rostlinných a zemědělských zbytků a záměrně pěstované energetické rostliny. Při spalování biomasy vzniká popel, jehož složení je závislé na složení vstupních surovin a na použité technologii spalování.

Rostoucí fytomasa vytváří nejenom organickou hmotu, ale z prostředí odjímá živiny a látky potřebné pro svůj růst. Tyto látky se po spálení kumulují v popelu. Je tedy nezbytné najít legislativní cestu jak tyto látky navracet přírodě, protože využívání popele na zemědělské a lesní půdě má své velké klady. Při jeho případné aplikaci vracíme látky do prostředí, z kterého byly odebrány a živinový cyklus se tedy uzavírá.



## **2. CÍL PRÁCE**

Cílem práce je zjistit, zda popel ze spalování biomasy podléhá mezinárodním úmluvám a jakým způsobem se k tomu musí stavit producenti popela. Dále vytvořit rešeršní část o biomase, vzniku popela, uvést legislativní rámec a porovnat tyto zjištěné údaje s jinými členskými státy EU. Zároveň hodnotit, zda popel lze využít na zemědělské půdě. V praktické části je cílem porovnání výsledků popela dvou provozoven na spalování biomasy a tyto výsledky porovnat s platnou legislativou.

### **3. LITERÁRNÍ REŠERŠE**

#### **3.1 Biomasa**

##### **3.1.1 Obnovitelné zdroje a biomasa**

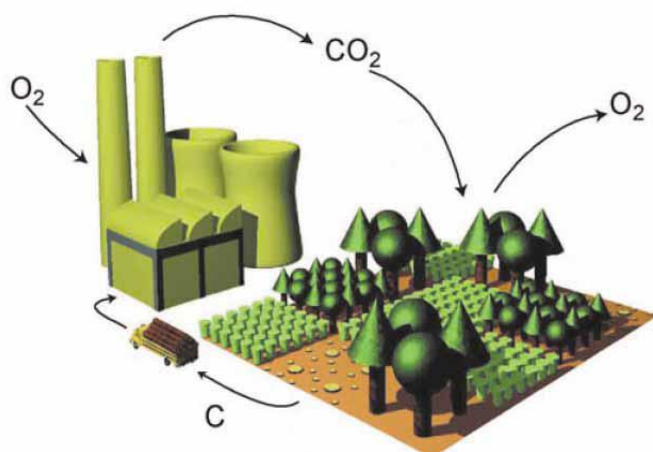
Globální energetický problém nelze ztotožnit s bezprostřední hrozbou vyčerpání přírodních zdrojů, resp. s hrozbou nedostatku energie v globálním měřítku. Ačkoliv vývoj v posledních dvou stoletích vypovídal o obrovském nárůstu spotřeby energie v souvislosti s neméně obrovským nárůstem světového bohatství a světové populace, lidstvo jako celek nestojí na prahu energetické krize. Důležitým aspektem tohoto vývoje je také měnící se význam jednotlivých energetických zdrojů v čase. Zatímco ještě v 18. století bylo nejvýznamnější surovinou dřevo, století 19. ovládlo uhlí a století dvacátému dominovala ropa a zemní plyn. (Musil 2009)

Energií budoucnosti jsou obnovitelné zdroje. Obnovitelné zdroje kromě primárního energetického účelu mohou mít i sekundární užití, například popel ze spalování biomasy lze za daných podmínek aplikovat do půdy jako hnojivo, digestát z bioplynových stanic se také dá aplikovat na zemědělskou půdu.

##### **3.1.2 Biomasa**

Nejstarším energetickým zdrojem, který lidstvo využívá, je energie získávaná ze spalování biomasy. Například oheň sloužil našim předkům k přípravě stravy i k vyhřívání jeskynních obydlí již v předhistorických obdobích (Levine, 1991). Biomasa je organická hmota rostlinného nebo živočišného původu. Základní výhodou je její nefosilní původ a obnovitelnost. Biomasa se chová neutrálně z pohledu emisí oxidu uhličitého, který je hlavním plynem, způsobujícím tzv. skleníkový efekt. Při udržitelném přístupu, kdy nejsou zdroje biomasy extrémně vyčerpávány, se jedná o uzavřený cyklus, kdy je CO<sub>2</sub> uniklý do atmosféry při spalování pohlcen nově dorůstající biomasou, kterou je možno dále materiálově nebo energeticky využít. Podstatná část organických látek v biomase vzniká při fotosyntéze z oxidu uhličitého a vody za spolupůsobení enzymů, chlorofylu a světelné energie. Při spalování biomasy opět oxid uhličitý vzniká.

Uzavřený cyklus uhlíku ukazujeme na obrázku 1. Dochází tedy k uzavřenému procesu, kdy rostliny za svého růstu odebírají z ovzduší CO<sub>2</sub> a při spalování ho do ovzduší opět vracejí. (Jakubes a kol., 2006)



**Obrázek 1:** Uzavřený cyklus uhlíku při udržitelném energetickém využívání biomasy použito (Jakubes a kol., 2006)

V kontextu materiálu vhodného k energetickým účelům vychází z Nařízení vlády č. 352/2002 Sb. definice biomasy jako rostlinný materiál, který lze použít jako palivo pro účely využití jeho energetického obsahu, pokud pochází ze zemědělství, lesnictví, nebo z potravinářského průmyslu, z výroby surové buničiny a z výroby papíru z buničiny, ze zpracování korku, ze zpracování dřeva s výjimkou dřevního odpadu, který obsahuje halogenované organické sloučeniny nebo těžké kovy v důsledku ošetření látkami na ochranu dřeva nebo nátěrovými hmotami, a dřevní odpad pocházející ze stavebnictví.

### 3.1.3 Energetické využití biomasy

Podle Ochotka (2006): energetické využití biomasy lze rozdělit do několika základních skupin. Do první skupiny, které se v této práci budeme věnovat, patří termochemická přeměna, což je spalování a spoluspalování biomasy neboli suché procesy. Další skupina jsou chemické procesy, do kterých patří zplyňování a pyrolýza. Z těchto dvou skupin jsou výchozí produkty teplo, elektřina a energetické nosiče. Podskupinou chemických procesů jsou chemické procesy ve vodním prostředí, mezi něž patří zkapalňování a esterifikace. Poslední známou skupinou jsou biologické procesy, neboli anaerobní digesce, alkoholové kvašení a kompostování, čímž vzniká bioplyn. Přehled možných cest na přeměnu biomasy v energetické produkty je uveden v tabulce č.1. Spalováním biomasy se zabývá Al-Mansour a Zuwala (2010), kteří rozlišují tři způsoby spalování: Přímé (direkt co-firing), nepřímé (Indirekt co-firing) a paralelní (Paralel co-firing), ve kterých se používá jako primární palivo uhlí a biomasa jako doplněk.

Zdroje biomasy	Procesy	Hlavní produkty	Služby
Pevná biomasa ze zemědělství a lesního hospodářství, odpad ze zpracování biomasy, energetické dřeviny a byliny	Fyzikální úprava (řezání, štípání, štěpkování, sušení apod.)	Kusové dřevo Štěpky Slámová řezanka	Teplo Elektřina
	Densifikace (lisování do pelet, briket, balíků)	Balíky Brikety Pelety	
	Karbonizace	Dřevěné uhlí	
	Zplyňování	Energoplyn	
	Pyrolýza	Kapalné palivo (pyrolýzní olej), plyn	Teplo Elektřina Doprava
	Katalytické zkapalňování (hydrolýza)	Kapalné palivo	
Energetické plodiny (olejniny, škrobnaté a cukernaté plodiny)	Esterifikace	Bionafta	Doprava
	Fermentace	Bioetanol	
Organické odpady z živočišné výroby, potravinářské odpady, zelená biomasa	Anaerobní digesce	Bioplyn	Teplo Elektřina
BRKO	Zplyňování	Energoplyn	
	Anaerobní digesce	Bioplyn	

**Tabulka 1:** Cesty přeměny biomasy v energetické produkty a služby podle Jakubes a kol., (2006).

### 3.1.4 Zdroje biomasy

Palivové dřevo - patří dosud k nejvyužívanějším zdrojům biomasy k energetickým zdrojům. Zdroje palivového dřeva jsou i v současnosti získávané těžbou z hospodářských lesů. Vedlejší produkty zemědělské výroby, lesnictví, dřevozpracujícího a papírenského průmyslu – v současnosti vzrůstá význam těchto produktů pro kombinovanou výrobu elektřiny a tepla. Při stoupajícím trendu zvyšující se spotřeby biomasy pro přímé spalování nebo spoluspalování biomasy s fosilními palivy se v současnosti upravují plochy k cílenému pěstování energetických rychle rostoucích dřevin a energetických rychle rostoucích plodin včetně travních porostů (Werther a kol., 2000).

Základní rozdělení biomasy využitelné k energetickým účelům podle Hrdlička a kol. (2003):

#### **Cíleně pěstovaná biomasa:**

a) Lesní biomasa - Dendromasa- zahrnuje palivové dřevo z hospodářských lesů a energetické rychle rostoucí dřeviny s vysokým obsahem lignocelulózy: vrby - *Salix* L., topoly - *Populus* L., akáty - *Robinia* L., olše - *Alnus* L., a jiné.

b) Zemědělská biomasa - Fytomasa - zahrnuje byliny jednoleté, víceleté a vytrvalé nedřevnatějící energetické rychle rostoucí plodiny a travní porosty s vysokým obsahem pektinů a sacharidů:

- obiloviny: pšenice - *Triticum* L., žito - *Hordeum* L., žitovec - *Triticale* L. a jiné.
- olejnin: řepka - *Brassica* L., slunečnice - *Helianthus* L., len - *Linum* L. a jiné.
- okopaniny: brambory - *Solanum* L., cukrovka - *Beta vulgaris* var. *altissima* S. a jiné.
- travní porosty: kostřava - *Festuca* S., psineček - *Agrostis* L. a jiné.
- ostatní rostliny: laskavec - *Amaranthus* L., ozdobnice - *Miscanthus* A. a jiné.

#### **Odpadní biomasa:**

- odpady z lesního hospodářství (zbytky z dřevozpracujícího průmyslu, prořezávek a probírek, lesní těžařské zbytky)
- druhotné suroviny; posklizňové zbytky; travní seče a vedlejší produkty ze zemědělské prvovýroby; z údržby krajiny a městské zeleně (sláma obilná, kukuřičná, řepková; seno z porostů z luk a pastvin; odpady ze sadů, chmelnic, vinic; travní porosty úhorů, odpady po likvidaci sukcesních stádií náletové zeleně)
- odpady z živočišné prvovýroby a chovu hospodářských zvířat (kejda, krmiva a jiné)
- komunální odpady (s vysokým obsahem organického tuhého podílu a kalu z ČOV)
- organické odpady z potravinářsko - průmyslového komplexu

### 3.1.5 Chemické a fyzikální vlastnosti biomasy

Pro hodnocení fyzikálních a chemických vlastností biomasy používáme stejná kritéria jako pro běžná tuhá paliva. Těmi jsou: výhřevnost, spalné teplo, měrná hmotnost, hmotnostní obsah vody, popela a prchavého podílu v %, údaje z prvkového složení – hmotnostní obsah prvků a údaje o vlastnostech popelovin – teploty spékání, měknutí, tání a tečení.

Jen v některých vlastnostech se biomasa liší od běžně užívaných paliv. Nejdůležitější vlastností u biomasy je proměnný a často vysoký podíl vody. Je třeba ji vysušit při skladování, jinak se snižuje výhřevnost v důsledku vyššího podílu spalného tepla. Dále obsahuje poměrně hodně prchavé hořlaviny. Prchavý podíl se pohybuje od 70 do 85%. Velký podíl sloučenin alkalických kovů způsobuje nízký bod měknutí popelovin ( 800 až 900 °C) a tím nebezpečí nalepování a spékání popelovin na roštu či keramických tělesech ve spalovací komoře.

Prvkové složení biomasy obecně obsahuje cca 50% C, 43% O a 6% H v hořlavině. Sledují se zde i rizikové prvky jako jsou těžké kovy a v poslední době se monitoruje i obsah chloru. Chlor obecně přítom v rostlinách je vždy přítomný, ale jde o jeho koncentraci. Je zde obava, že při vyšším obsahu chlóru může docházet ke korozi části kotle a zároveň může nepříznivě působit na životní prostředí.

Petříková a Punčochář (2007) uvádějí nejvyšší obsah chlóru ve slámě obilnin, konkrétně v ječné slámě a to 0,81%hm. Všechny ostatní druhy pelet mají obsah chloru až 6x nižší, od 0,12 do 0,17 % hm. Vycházejí z analýzy zpracované na VŠCHT Ing. Kočicou.

Sledované hodnoty		řepková sláma	š'ovík krmný	makovina	ječná sláma
Chlor	% hm	0,14	0,17	0,12	0,81
Síra	% hm	0,20	0,09	0,33	0,15

**Tabulka 2:** Obsah síry a chlóru u rostlinných pelet (Petříková, Punčochář 2007)

Výsledky těchto analýz porovnávají s hodnotami typickými pro fytopaliva z různých druhů rostlin, dle předběžné technické normy – ČSN P CEN/TS 14961.

	Cl, chlor		S, Síra	
	%	rozsah	%	Rozsah
Dřevo, zbytky po těžbě	0,01	0,01 – 0,04	0,04	0,01 – 0,08
Topol – rychle rostoucí podrost	0,01	0,01 – 0,05	0,03	0,02 – 0,10
Sláma – pšenice, žito, ječmen	0,4	0,1 – 1,2	0,1	0,05 – 0,2
Sláma - řepka olejka	0,5	0,1 – 1,2	0,3	0,05 – 0,8
Chrastice rákosovitá (letní sklizeň)	0,6		0,2	
Seno obecně	0,8		0,2	
Miscanthus – sloní tráva	0,2		0,2	
Krmný šťovík – dle analýzy pelet	0,17		0,09	

**Tabulka 3:** Obsah síry a chlóru u různých fytopaliv (Petříková, Punčochář 2007)

Z výsledů analýzy pelet vyplývá, že sláma je fytohmota, která by prostory kotle měla zatěžovat nejvíce. Z běžné praxe víme, že sláma je z bylinné fytohmoty využívána nejčastěji a to pro vytápění obcí i měst. Důkazem mohou být fungující kotelny, kde se sláma běžně využívá. Takovéto provozy najdeme v Rakousku, Dánsku i v ČR např. město Žlutice či obec. Desná u Jindřichova Hradce.

### 3.1.6 Přímé spalování biomasy

90% celkové energie z biomasy představují především spalovací technologie. Výběr a provedení těchto zařízení závisí především na charakteru paliva, environmentálních limitech, pořizovacích nákladů a velikosti zařízení. Dále spalování ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti paliva jako výhřevnost, vlhkost atd. (Loo and Koppejan, 2007)

Zařízení pro přímé spalování biomasy se výkonově mohou pohybovat od několika kW do desítek MW. Tato zařízení představují u nás nejméně problémový a perspektivní tepelný

zdroj využívající spalitelnou biomasu. Podle výkonu a technického řešení je lze rozdělit na následující skupiny, jak uvádí Jevič a kol.,(2004):

- Lokální topeniště (obvykle o výkonech několika kW)
- Klasická kamna
- Klasické krby
- Krbová kamna, případně moderní krbové vložky
- Cihlové pece a kachlová kamna
- Malé kotle (cca 20 - 100 kW)
- Zplyňovací kotle na kusové dřevo
- Střední kotle (nad cca 100 kW)
- Velké zdroje (tepelný výkon v řádu MW)

Průmyslové spalovací systémy lze rozdělit na spalování na pevném loži, spalování na fluidním loži a prachové spalování. (Rosillo-Calle et al., 2006).

#### **3.1.6.1 Spalování na pevném loži**

Tento druh spalování je v současné době nejrozšířenější u malých a středních zařízeních. Při správném navržení a řízení zajišťuje tento způsob spalování homogenní distribuci paliva a lože ze žhavých uhlíků po celém povrchu roštu. Toto je důležité pro rovnoměrné zásobování vzduchem. Při nerovnoměrném přístupu vzduchu dochází ke tvorbě strusky, vyššího podílu ulétového popela a dochází ke zvýšené potřebě vzduchu nutného pro kompletní spálení. A tím dochází ke ztrátám tepla. Spalovací teploty se pohybují mezi 500 – 900 °C. Tato technologie je vhodná pro biomasu s vysokým obsahem vlhkosti, různou velikostí částic a vysokým obsahem popela. Schéma kotle na biomasu je uvedeno v příloze č. 1. Ke spalování lze použít různé typy dřevních směsí. Není však vhodné mísit paliva z důvodu odlišnosti při spalování. (Loo and Koppejan, 2007).

#### **3.1.6.2 Spalování na fluidním loži**

Při tomto typu spalování je výhodou, že díky dostatečnému promísení materiálu je možné spalovat různé směsi biomasy. Naopak limitujícím faktorem je velikost spalovaných částic (do 80 mm) a obsah nečistot v palivu. Nevhodná je také biomasa s alkalickým pH (sláma, byliny) z důvodu možné aglomerace popele (Loo and Koppejan, 2007). Spalovací teplota se udržuje mezi 650 – 900 °C, aby nedocházelo ke spékání popela.



Fluidním ložem se rozumí suspenze horkého, inertního a granulovaného materiálu, který zaujímá 90 – 98 % ze směsi paliva a materiálu lože, a je tvořeno zejména křemičitým pískem a dolomitem. Fyzikálním principem je, že spalovací vzduch vstupuje do spalovacího zařízení zespodu. Tím se uvádí do pohybu horký materiál s biomasou. Intenzivní přenos tepla a promísení poskytuje dobré podmínky pro kompletní spálení při nízkém přebytku vzduchu. (Loo and Koppejan, 2007).

Fluidní technologie spalování je také převážně využívána pro spoluspalování biomasy s tuhými fosilními palivy v konvenčních elektrárnách a teplárnách.

Al-Mansour a Zuwala (2010) uvádějí přehled spoluspalování biomasy s uhlím ve vybraných zemích EU. Výsledky uvádíme v tabulce 4, která je upravena na základě zdrojů uvedených autorů.

Země	Místo	Výstup(MWE)	Podíl biomasy	Primární palivo	Doplňkové palivo
Rakousko	St. Andrä	124	3%	Práškové uhlí	Dřevní štěpka
Dánsko	Aarhus	150	20%	Práškové uhlí	Sláma
Německo	Lübbenau	100	7%	Hnědé uhlí	Dřevo, sláma
Holandsko	Amsterdam	600	4%	Práškové uhlí	Čistírenský kal
Polsko	Rybnik	1800	10%	Práškové uhlí	Štěpka, piliny
Švédsko	Fors	55	90%	Práškové uhlí	Dřevo, kůra
ČR	Tisová	262	15%	Práškové uhlí	Štěpka, sláma

**Tabulka 4:** Přehled spoluspalování uhlí a biomasy (Al-Mansour,Zuwala, 2010).

### 3.1.6.3 Prachové spalování

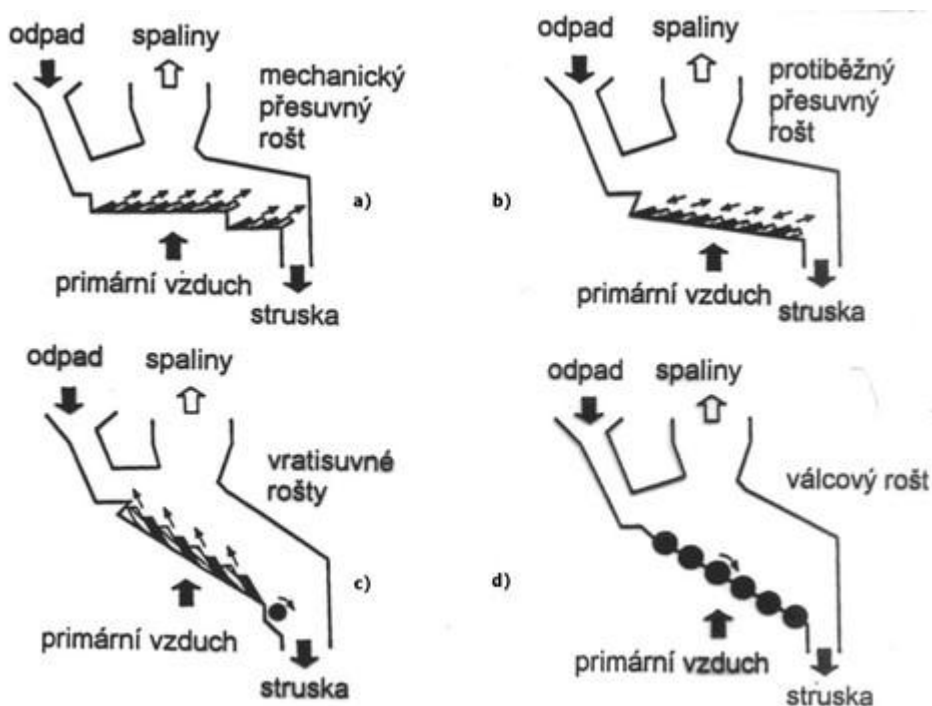
U tohoto typu spalovacího systému se využívá pneumatického vstřikování. Jde o vstřikování pilin či hoblin spolu se vzduchem za vzniku vírového proudění. Je důležité dodržet velikost částic a to mezi 10-20 mm a vlhkost do 20%. Tato technologie je díky svým vlastnostem vhodná pro zpracování jemného dřevního odpadu. Využívá se např. u likvidace odpadu ze zpracování dřevotřískových desek. (Loo and Koppejan, 2007).

## 3.2 Popel

### 3.2.1 Faktory ovlivňující vlastnosti popela

Hlavními faktory ovlivňující vlastnosti popela jsou složení biomasy a typ spalovacího zařízení. Množství popela se obvykle pohybuje v rozmezí 1-6%. Dřevní biomasa má výrazně nižší množství oproti biomase nedřevní. (Biedermann and Obernberger, 2005).

Popel z biomasy můžeme dělit dle místa v systému na popel roštový a ulétavý popel zachycený v systému spalin. Vlastnosti jsou však zcela odlišné. Záleží na mnoha faktorech, především na typu paliva (sláma, dřevo, apod.), dále na typu spalovacího zařízení, na průběhu spalování, teplotě spalování a zároveň i na technologii odlučování částic. Typy roštů používané pro spalování biomasy jsou znázorněny na obrázku č. 2. Nejčastěji využívaný rošt pro biomasu je protiběžný přesuvný rošt.



**Obrázek 2:** Typy roštů na spalování biomasy

### 3.2.2 Minerální složení

Popel vzniklý při spalování biomasy je bohatý na velké množství mikro a makro prvků. Ty se v průběhu růstu biomasy do ní ukládají přirozeným koloběhem z půdy a atmosféry. Obsahuje minerální živiny jako vápník Ca, draslík K, hořčík Mg, fosfor P, sodík Na, zinek Zn, měď Cu i další. (Naik et al. 2003). Obsah živin ale vždy závisí na typu biomasy.

Popeloviny z biomasy se skládají zejména z oxidů a dalších sloučenin popelotvorných prvků, což jsou Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si a Ti. Průměrné obsahy prvků dle Vassilieva et al. (2010) jsou uvedeny ve formě oxidů. Tyto výsledky jsou semikvantitativní, nemusí tedy přesně popisovat skutečnost, ale slouží hlavně pro orientační informaci o složení popelovin

Dále obsahuje oxidy a další sloučeniny popelotvorných prvků např : hliník Al, železo Fe, křemík Si apod.

Oxid prvku	Dřevní biomasa (hm. %)	Nedřevní biomasa (hm. %)
SiO <sub>2</sub>	7–50	8–50
CaO	15–60	10–30
K <sub>2</sub> O	8–22	14–38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2–13	2–10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1–10	1–5
MgO	1–9	2–5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1–4	1–3
SO <sub>3</sub>	2–4	2–4
Na <sub>2</sub> O	0,5–3	0,5–3
TiO <sub>2</sub>	0,1–0,5	0,05–0,3

**Tabulka 5:** Průměrné obsahy prvků dle Vassilieva et al.(2010) uvedené ve formě oxidů

### 3.2.3 Rizikové prvky

Roštový popel obsahuje kusy škváry. Jemný popílek z filtrů obsahuje vyšší koncentraci polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a kadmia a vykazuje vyšší hodnoty vyluhovatelnosti ve srovnání s roštovým popelem. Tmavě hnědá barva popelovin z biomasy svědčí o nedokonalém spalování. Obsah organických látek u takových popelů překračuje 5 % a obsah PAU může dosáhnout až 150 mg/kg. Nejnižší obsah cizorodých látek se vyskytuje v rostlinném popelu spalovacích zařízení o výkonu vyšším než 500 kW. Obsah toxických kovů v popelu z biomasy je závislý na druhu rostliny. Některé energetické rostliny mají schopnost akumulace toxických kovů v biomase (šťovík, konopí, vrba). Rostliny rostoucí v kontaminované půdě nebo v emisních podmínkách obsahují v popelovinách vyšší obsah toxických prvků. Je statisticky dokázáno, že popel z dřevin rostoucích podél komunikací obsahuje více toxických prvků než popel z lesních dřevin. Nejvyšší obsah

toxických prvků byl zjištěn v popelu ze spalování dřevěných obalů a dřevních odpadů. Na závadu skládkování neupravených rostlinných popelů je vysoká hodnota DOC u některých popílků z filtrů a vysoká hodnota rozpustných látek u většiny vzorků. Ojedinele se může vyskytnout ve vodním výluhu i nadlimitní hodnota As. (Váňa 2010)

V tabulce č.6, která je převzata z výsledků Volákové (2010), jsou uvedeny krajní hodnoty zjištěných obsahů rizikových prvků ve vzorcích popelů shromážděné z pravidelných sledování prováděných ve žlutické výtopně od roku 2001. Uvedený je zde také průměrný obsah sledovaných rizikových prvků. Hodnoty jsou udávány v mg/kg.

Rizikový prvek	Rozmezí hodnot	Průměrný obsah
As	0,02 – 5,00	0,99
Cd	0,10 – 2,00	1,27
Cr	0,50 – 17,00	5,11
Cu	13,70 – 1100,00	237,98
Hgb	0,03 – 2,00	0,33
Ni	0,50 – 41,00	5,99
Pb	0,50 – 100,00	16,67
Zn	23,60 – 950,00	780,46
Mo	X	x

**Tabulka 6:** Obsah rizikových prvků ve vzorcích popelů podle Volákové (2010).

Dalším důležitým ukazatelem kvality popela pro jeho další využití je obsah PAU, které vznikají při nedokonalém spalovacím procesu. Do prostředí se tedy nejčastěji dostávají ze spalování odpadů, výroby energie, při krakování ropy, ze silniční dopravy, z požárů, při metalurgických procesech, při výrobě koksu nebo asfaltu.

K jejich nejrizikovějším vlastnostem patří karcinogenita. Jeden z nejznámějších karcinogenů PAU je benzo(a)pyren, který je přítomný v kouři ze spalování uhlí, dřeva a ve výfukových plynech. Přítomen je ve formě velmi jemných částic, které se zachycují v plicních sklípcích. Je to jeden z hlavních faktorů vzniku rakoviny plic.

PAU ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	roštový	úletový		směsný
	dř.štěpka	dř.štěpka	dř.štěpka	sláma
naftalen	25,4	300,5	121,9	62,2
acetaftylen	2,2	87,4	7,1	23,4
acetaften	0,6	4,4	0,4	1,3
fluoren	0,8	5,1	0,2	2,4
fenantren	2,1	36,3	4,8	28,5
antracen	0,5	18,3	0,2	3,0
fluoranten	1,2	19,0	2,7	19,5
pyren	1,0	15,2	3,9	20,4
chrysen	0,3	2,2	0,4	1,3
benz-a-antracen	0,4	3,7	0,3	1,3
benzo-b-fluoranten	0,2	2,0	0,2	1,1
benzo-k-fluoranten	0,2	1,9	0,2	1,3
benzo-a-pyren	0,2	2,0	0,2	3,3
indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,3	2,5	0,3	0,9
dibenz(a,h)antracen	0,2	0,2	0,2	0,2
benzo(g,h,i)perylene	0,3	2,4	0,5	1,5

**Tabulka 7:** Průměrné obsahy jednotlivých PAU ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) v popelích ze spalování biomasy (Tlustoš a kol. 2012)

V tabulce č. 7 jsou uvedeny jednotlivé PAU naměřené v popelu ze spalování biomasy. Největší zastoupení má jednoznačně naftalen v úletovém popelu ze spalování dřevní štěpky (300,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), který celkově má vyšší hodnoty i u ostatních PAU - acetaftylen, fenantren, antracen a fluoranten. Tento popel byl odebrán a analyzován z provozovny A, která bude předmětem projektové části.

### 3.2.4 Využití popela

V době neustále se zvyšující potřeby energie se i zvyšuje spotřeba palivové biomasy. Je tedy podstatné zabývat se zároveň stále se zvyšujícím množstvím popela ze spalování biomasy a hledat jeho další využití. Pro svoji poměrně vysokou alkalitu a navrácení nutričních látek zpět do koloběhu živin se nabízí využití popela jako hnojiva bohatého na minerální látky (Hanzlíček a Perná, 2009). Pro jeho následné využití je zároveň důležité zabývat se možnými úpravami spojenými se změnami vlastností, resp. prvkového složení a rizikovými prvky. (Reijnders, 2005).

Van Eijk (2012) uvádí přehled o alternativních aplikacích, které jsou v současné době v oblasti výzkumu a vývoje nebo demonstrační fáze.

#### Zemědělství a lesnictví

- Surovina (zdroj živin) pro výrobu hnojiv, které se použijí v lese, zemědělství, výmladkových plantážích, zahradnictví, pro pokojové rostliny, skleníky

#### Stavebnictví

- Surovina pro výrobu cementářského slínku (současná praxe v Rakousku a Nizozemí)
- Nahrazení písku pro výrobu cihel (současná praxe v Rakousku a Nizozemí)
- Výroba alternativních pojiv (např. geopolymérů)
- Výroba syntetických kameniva za studena (náhrada nevyztuženého panelového betonu)

#### Inženýrské stavitelství

- Stavební materiál, který zvýší kapacitu v oblasti výstavby silnic (demonstrační fáze v Rakousku, Finsku a Švédsku)

### 3.2.5 Situace v České republice

V podmínkách České republiky je popel zejména využíván jako příměs do jiných materiálů. Jedná se hlavně o průmyslové komposty, upravené kaly z čistíren odpadních vod a další rekultivační materiály. Přímá aplikace na zemědělskou či lesní půdu je vymezena limity pro jednotlivé prvky popela a splnění podmínek pro registraci popele jako minerálního hnojiva.

O registraci hnojiva rozhoduje Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (dále jen ÚKZÚZ). Součástí žádosti o registraci je mimo jiné deklarovaný obsah jednotlivých součástí hnojiva, včetně obsahu rizikových prvků a rizikových látek aj. (viz. § 4 odst. 2. zák. č. 156/1998 Sb.) ÚKZÚZ může vydat rozhodnutí o registraci, splňuje-li hnojivo zákonem stanovené požadavky a odpovídá-li hnojivo typu uvedenému ve vyhlášce. Popel ze spalování biomasy typově neodpovídá žádnému z uvedených hnojiv, tzn. že ÚKZÚZ musí v takovém případě nejprve provést přezkoušení vlastností biologickými zkouškami a testy. U registrace popele jako minerálního hnojiva je problematické zejména dodržení přípustných odchylek od hodnot chemických a fyzikálních vlastností a v obsahu živin uváděných při registraci hnojiva.

V současné době jsou registrována na UKZÚZ tři hnojiva na bázi popela ze spalování biomasy a to konkrétně SLAMÁK společnosti Erding a.s. organominerální nedusíkaté hnojivo. Dále POPELÁK společnosti EC. Kutná Hora s.r.o. organominerální nedusíkaté hnojivo a ROŠŤÁK společnosti Energetické centrum a.s. organominerální nedusíkaté hnojivo. Některé další provozovny mají popel registrován pouze jako surovinu pro výrobu hnojiva a mají schválený provozní řád výroby hnojiva.

Bez registrace hnojiva je možné využívat popel na zemědělské půdě smísením s kompostem, který byl vyprodukovan v zařízeních na využívání odpadů. Limitní hodnoty se posuzují dle vyhlášky č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva.

Popel z biomasy obsahuje nadlimitní koncentrace těžkých kovů, což omezuje jeho použití jako minerálního hnojiva, resp. jeho registraci. A to je důvodem jeho častého využití kompostování, protože hodnoty pro těžké kovy jsou u kompostování vyšší, než je u minerálních hnojiv. A díky mísení s jinými kompostovanými materiály se jeho hodnoty sníží.

Jako další vhodný způsob se ukázalo míchání popela s kaly z čistíren odpadních vod. Kaly obsahují vázaný organický dusík, velké množství fosforu a malé množství draslíku. Smísením tak dochází ke vzniku velice kvalitního organického hnojiva a vyváženým obsahem živin. Možnosti použití upravených kalů s popelem je dáno Vyhláškou č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. V případě použití směsi kalu a popela k uzavírání a rekultivaci skládek, nebo na povrch terénu musí splňovat podmínky dané Vyhláškou č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrch terénu. (Kadlec, Šimková 2007)

### **3.2.6 Situace ve světě**

Ve Skandinávských zemích, ale i v USA, je použití popela velmi diskutovanou otázkou. Roční produkce dřevního popela je ve Švédsku kolem 300 000 tun, ve Finsku asi 150 000 tun, z čehož je přibližně 10% využíváno. V USA je roční produkce kolem 3 mil. tun, avšak většina tohoto popela je ukládána na skládky. Na druhou stranu ve všech jmenovaných státech jsou již letité zkušenosti s praktickým využitím. Ve Skandinávských zemích je využíván zejména k hnojení rašelinišť a lesních půd. Ve Švédsku je od roku 1998 doporučována Ministerstvem

lesního hospodářství recyklace dřevního popela v lesích po těžbě hlavně po odstranění veškerých těžebních zbytků. Ministerstvo vydává potřebné omezení týkající se aplikace, dávky a formy stabilizace popela. Naopak v USA se využívá jako náhrada vápnění zemědělských půd. Na lesní i zemědělské půdě byly pozorovány dlouhodobé pozitivní účinky na růst rostlin, obohacení půd o živiny, snížení acidity a celkové působení na zlepšení půdních vlastností. (Andersson, Emilsson 2005).

### 3.3 Legislativa

#### 3.3.1 Legislativa v ČR

Využívání popela ze spalování biomasy musí být v souladu s právními předpisy ČR. Jestli bude na popel nahlíženo jako na odpad nebo na materiál k využití tedy výrobek, je otázka diskuze. V každém případě jakékoliv nakládání s ním musí být podloženo zákonnými normami. Podle rámcové směrnice o odpadech (98/2008/ES) by mělo být preferováno materiálové využití před odstraněním odpadů.

Pro využití popela ze spalování biomasy jako minerálního hnojiva, musí být dodržena nařízení daná zákonem č. 156/1998 Sb. o hnojivech, který stanovuje podmínky pro uvádění hnojiv do oběhu a jejich používání na zemědělské i lesní půdě. Do oběhu je možné uvádět pouze hnojiva registrovaná. Jejich další využití je limitováno Vyhláškou č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, která stanovuje limitní hodnoty rizikových prvků. Dále uvádíme další právní předpisy, které při tomto využití musíme dodržovat.

- Zákon č. 308/2008 Sb., kterým se mění zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd
- Vyhláška 475/2000 Sb., kterou se mění vyhláška č. 273/1998 Sb., o odběrech a chemických rozborech vzorku hnojiv v platném znění
- Vyhláška č. 476/2000 Sb., kterou se mění vyhláška č. 274/1998 Sb., o skladování a způsobu použití hnojiv v platném znění



- Vyhláška 400/2004 Sb., kterou se mění vyhláška č. 275/1998 Sb., o agrochemických zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků v platném znění
- Vyhláška č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva v platném znění

Budeme-li na popel nahlížet jako na odpad, lze ho dle platné legislativy zařadit do skupiny Ostatní odpad (10 01 01 kotelní prach, 10 01 03 popílek ze spalování rašeliny a neošetřeného dřeva) dle platného Katalogu odpadů.

V případě využití popela jako odpadu aplikovaného na povrch terénu upravuje ho Vyhláška č. 61/2010 Sb., která mění Vyhlášku č. 294/2005 Sb., která stanovuje konkrétní podmínky pro využívání odpadu na povrchu terénu, třídy vychovatelnosti a nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v odpadech. V případě přimíchání popela do upravených kalů z čistíren odpadních vod, vztahuje se na toto využití Vyhláška č. 382/2001 Sb., o podmínkách upravených kalů na zemědělské půdě.

- Zákon č. 154/2010 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění
- Vyhláška č. 376/2001 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů v platném znění
- Vyhláška č. 168/2007 Sb., kterou se mění vyhláška č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů) v platném znění
- Vyhláška č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě v platném znění
- Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady

Využití dřevního popela jako suroviny do kompostu se řídí právními předpisy

vztahující se ke kompostování. Výrobu kompostu regulují dva základní zákonné předpisy a na ně navazující prováděcí vyhlášky:

- Zákon o hnojivech
- Zákon o odpadech

Výroba kompostu je dále usměrněna platnou normou ČSN 46 5735 Průmyslové komposty a dodržováním obecně závazných zákonů o ochraně ovzduší, vody a půdy.

Popel ze spalování biomasy je možné posuzovat jako surovinu pro přípravu kompostu a množství rizikových prvků posoudit podle ČSN 465735 „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.

Rizikový prvek	ČSN 465735	Vyhláška 271/2009 Sb. *)	
		1b	1c
As	50	10	10
Cd	13	1	1,5
Cr	1000	50	50
Cu	1200	x	x
Hg	10	1	0,5
Ni	200	x	x
Pb	500	10	30
Zn	3000	x	x
Mo	25	x	x

**Tabulka 8:** Hranice povolených limitů dle vybraných předpisů - limitní hranice rizikových prvků (Voláková, 2010).

\*) 1b - ostatní minerální hnojiva neobsahující fosfor

1c - minerální vápenatá a hořečnatovápenatá hnojiva

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota
Kovy		
As	mg/kg sušiny	10
Cd	mg/kg sušiny	1
Cr celk.	mg/kg sušiny	200
Hg	mg/kg sušiny	0,8
Ni	mg/kg sušiny	80
Pb	mg/kg sušiny	100
V	mg/kg sušiny	180
BTEX	mg/kg sušiny	0,4
PAU	mg/kg sušiny	6
EOX	mg/kg sušiny	1
PCB	mg/kg sušiny	0,2

**Tabulka 9:** Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v sušině odpadů dle zákona č. 61/2010 Sb.,

Sledovaný ukazatel	Jednotka	Výstupy			Stabilizovaný biologický rozložitelný odpad
		Třída I	Třída II	Třída III	
As	mg/kg sušiny	10	20	30	40
Cd	mg/kg sušiny	2	3	4	5
Cr celk.	mg/kg sušiny	100	250	300	600
Cu	mg/kg sušiny	170	400	500	600
Hg	mg/kg sušiny	1	1,5	2	5
Ni	mg/kg sušiny	65	100	120	150
Pb	mg/kg sušiny	200	300	400	500
Zn	mg/kg sušiny	500	1200	1500	1800
PCB	mg/kg sušiny	0,02	0,2	X	dle způsobu využití
PAU	mg/kg sušiny	3	6	X	

**Tabulka 10:** Limitní koncentrace vybraných rizikových látek a prvků dle vyhlášky č. 341/2008 Sb.,

Ve výše uvedených tabulkách jsou znázorněny jednotlivé limity pro prvky, které mohou být toxické či jinak škodlivé v různých koncentracích. Ostatní zákony nám neuvádějí limity pro jednotlivé prvky, ale návod jak s materiálem jakožto s odpadem nakládat. Popel jako takový v národní legislativě implementován zatím není a je potřeba se pokusit o doplnění zákonů.

V neposlední řadě musíme zmínit i zákony týkající se popele pouze okrajově či všeobecně :

- Zákon č. 17/1992 Sb., o životním prostředí v platném znění
- Zákon č. 114/1992 Sb., o ochraně přírody a krajiny v platném znění
- Zákon 289/1995 Sb., o lesích a o změně a doplnění některých zákonu (lesní zákon) v platném znění
- Zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech v platném znění
- Zákon č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky v platném znění
- Zákon č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivu na životní prostředí a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o posuzování vlivu na životní prostředí) v platném znění
- Zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů v platném znění

### 3.3.2 Legislativa ve světě

Pro porovnání legislativy ČR s vybranými státy EU uvádíme Tabulku s limitními hodnotami pro vybrané rizikové prvky. Porovnáme-li evropskou legislativu s naší, již na první pohled je zřejmé, že naše legislativa je rozhodně nejpřísnější a má nejnižší limity pro obsah rizikových látek.

Těžké kovy	Německo	Rakousko	Dánsko	Švédsko	Finsko
As	40	20		30	25/30
Cd	1,5	8	5/15	30	1,5/17,5
Cr		250	100	100	300
Cu	70	250		400	600/700
Hg	1		0,8	3	1
Ni	80	100	30/60	70	100/150
Pb	150	100	120	300	100/150
Zn	1000	1500		7000	4500

**Tabulka 11:** Limitní hodnoty pro rizikové prvky obsažené v půdních látkách (mg/kg)

**Německo:** Pouze roštový popel může být použit jako hnojivo; limitní hodnoty nejsou použitelné pro dřevní popel, který může být aplikován pouze na lesní půdu

**Dánsko:** Levé hodnoty Cd jsou použitelné pro popel ze slámy, pravé hodnoty pro dřevní popel. Hodnoty pro Ni jsou 30mg/kg, pokud je ale popel množstevně redukován, může být použit v rozmezí 30mg/kg a 60 mg/kg

**Švédsko:** hodnoty jsou použitelné pouze v případě aplikace popela na lesní půdu.

**Finsko:** Levé hodnoty pro použití na zemědělskou půdu, pravé pro použití na lesní půdu.

Ze srovnání limitů vyplývá, že limity pro Cu a Zn v německé vyhlášce o hnojivech jsou poměrně přísné ve srovnání s předpisy v jiných zemích, zejména pak velmi nízké limity pro Cu, které zakazují užívání většiny popela z dřevitých paliv.

Limity pro Ni také zakazují využití dřevních paliv na lesní půdu a to v Německu a Dánsku. Ve Švédsku pak limity pro Ni mohou vést k problémům aplikace popela z kůry. Dalším zajímavým výsledkem srovnání je skutečnost, že limity pro Zn jsou ve Švédsku nebo Finsku výrazně nižší než v Rakousku a Německu. Příčinou rozdílu je pravděpodobně skutečnost, že Zn je v těchto zemích považován spíše za mikroživinu než jako škodlivý prvek.

Tlustoš (2012) uvádí, že vybrané státy Evropy mají ve svých legislativách, vytvořených speciálně pro využití popela ze spalování biomasy jako hnojivého materiálu, kromě maximálních přípustných obsahů rizikových prvků zanesena některá další omezení pro použití popela z biomasy na půdě, z nichž nejčastěji je určena maximální aplikační dávka popela, minimální obsahy živin a analýzy polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), jestliže ztráta žiháním překročí hodnotu 5 %.

## **Rakousko**

- pouze popel z neošetřeného dřeva
- LOI (ztráta žiháním) > 5 % → analýzy PAU
- max. 2 % příměs do kompostu
- max. 3g Cd/ha/rok
- max. dávka 2t/ha/rok na zem. půdy; 1,5t/ha/rok na trvalé travní porosty

## **Dánsko**

- popel ze dřeva pouze pro lesy, popel ze slámy pouze v zemědělství, směs může
- být použita na obě 2 kultury půd
- LOI > 5 % → analýzy PAU (max.  $\Sigma$  PAU 3 mg/kg)
- max. dávka 5 t/ha/5 let na zem. půdu (max. 0,8g Cd/ha/rok)
- max. dávka 7,5 t/ha/100 let na lesní půdu
- max. 30 kg P/ha/rok

## **Finsko**

- max. 2 % Cl pro použití v lese
- max. 1,5g Cd/ha/rok
- min. obsahy živin v popelu

## **Švédsko**

- Cs 137 – max. 10 kBq/kg (lesy); 0,5 kBq/kg (zem.)
- doporučená dávka 2 - 3 t/ha/obmýti (při dávce 3t/ha/70 let max. 1,3g Cd/ha/rok)
- popel by měl být před použitím stabilizován
- min. obsahy živin v popelu

## 3.4 Mezinárodní úmluvy

### 3.4.1 Stockholmská úmluva

Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech je globální environmentální smlouvou, jejímž cílem je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před škodlivými vlivy persistentních organických polutantů a eliminace vybraných látek. Byla podepsána 23. května 2001 ve Stockholmu a Českou republikou byla podepsána i ratifikována ministrem životního prostředí Milošem Kužvartem 5. února 2002, byla schválena a v platnost vstoupila dne 17. května 2004. Doposud úmluvu ratifikovalo 174 států světa. ([www.arnika.cz](http://www.arnika.cz))

Ve Stockholmské úmluvě jsou popsány účinky perzistentních organických polutantů (Pop's), že toxické vlastnosti organických polutantů jsou těžko odbouratelné a shromažďují se v organismech a jsou transportovány vzduchem, vodou a migrujícími organismy přes mezinárodní hranice a ukládají se daleko od místa jejich úniku do prostředí, kde se hromadí v zemských a vodních ekosystémech

V původním znění, platném od roku 2004, Úmluva upravuje výrobu (zamýšlenou i nezamýšlenou), použití, dovoz a vývoz dvanácti vybraných POPs uvedených v přílohách: aldrin, chlordan, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorbenzen (HCB), mirex, toxaphen, polychlorované bifenyly (PCB), dichlordifenyltrichlorethan (DDT) a polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/PCDF).

4. konference smluvních stran, která se konala v Ženevě do 4. do 8. května 2009, přijala nová rozhodnutí, kterými bylo do příloh Stockholmské úmluvy zařazeno 9 nových látek. Do přílohy A, tzn. mezi látky určené k odstranění z použití a výroby, nově přibyly sloučeniny, resp. skupiny sloučenin  $\alpha$ -hexachlorcyklohexan,  $\beta$ -hexachlorcyklohexan, chlordekon, hexabrombifenyl, hexabromdifenylether a heptabromdifenylether, lindan, pentachlorbenzen, tetrabromdifenylether a pentabromdifenylether. Příloha B úmluvy byla nově rozšířena o kyselinu perfluoroktansulfonovou a její soli (tzv. sloučeniny na bázi PFOS) a do přílohy C, tzn. mezi látky, na které se vztahují opatření proti jejich nezamýšlené výrobě, byl nově zařazen pentachlorbenzen.

Uvedené změny příloh SÚ vstoupily pro Českou republiku v platnost stejně jako pro většinu smluvních stran 26. srpna 2010. 4. konference umožnila smluvním stranám pokračovat v používání určitých chemických látek, resp. pokračovat ve výrobě v rozsahu zvláštních



výjimek či přijatelných účelů uvedených v příslušných rozhodnutí v případě, že smluvní strana danou výjimku zaregistruje u sekretariátu SÚ.

V souladu s usnesením vlády č. 26 ze dne 4. ledna 2010 k návrhu na přijetí změn příloh Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech, Česká republika registrovala zvláštní výjimky s názvem „výrobky v souladu s ustanoveními části IV přílohy A“ pro tetrabromdifenylether a pentabromdifenylether a pro hexabromdifenylether a heptabromdifenylether. Pro kyselinu perfluoroktansulfonovou a její soli registrovala zvláštní výjimky s názvem „pokovování (tvrdé pokovování) a pokovování (dekorativní pokovování)“. Pro sloučeniny na bázi PFOS uplatnila Česká republika rovněž přijatelné výjimky s názvem „fotografické zobrazování, fotorezistentní a protiodrazové povlaky pro polovodiče, hydraulické kapaliny v letectví a pokovování (tvrdé pokovování) pouze v uzavřeném systému“. Zvláštní výjimky pro uvedené chemické látky se registrují na dobu pěti let, tj. do 26. 8. 2015, přijatelné účely nejsou časově omezeny. (MŽP)

Pro plnění závazné enviromentální úmluvy byl zřízen Národní implementační plán Stockholmské úmluvy, který stanovuje strategie a akční plány pro Českou republiku. Má 7 hlavních strategických cílů. (Národní implementační plán, 2009)

- eliminace vstupů POPs do prostředí,
- odstranění starých zátěží,
- podpora dobudování zařízení ke sběru odpadů s obsahem POPs,
- aplikace principů nejlepších dostupných technik/nejllepší environmentální praxe BAT/BEP,
- příprava komplexních plánů odstranění odpadů,
- získání dalších údajů o oblastech zatížených POPs
- optimalizace monitorovacích programů.

Pro účely této diplomové práce jsou důležité 3 články SÚ.

## **1. Opatření pro omezení nebo odstranění úniku při zamýšlené výrobě a použití**

SÚ definuje v přílohách A a B chemikálie s cílem: zabránit nebo učinit právní a správní opatření nutná pro odstranění své výroby a použití chemikálií uvedených

v příloze A. Dále SÚ zabraňuje dovozu a vývozu chemikálií uvedených v příloze A. V příloze B se snaží o omezení své výroby a použití těchto chemikálií.

## **2. Opatření pro omezení nebo odstranění úniku při nezamýšlené výrobě**

Každá smluvní strana musí minimálně učinit následující opatření, aby omezila celkové úniky, vznikající z antropogenních zdrojů každé z chemikálií, uvedené v příloze C, s cílem je dále minimalizovat a tam, kde je to možné, je bezodkladně odstraňovat.

## **3. Opatření pro omezení nebo odstranění úniků ze skladů rezervních zásob a odpadů**

SÚ zajišťuje, aby sklady rezervních zásob obsahující chemikálie uvedené buď v příloze A, B nebo C a odpady, včetně výrobků a zboží, které se následně stávají odpadem, byly obhospodařovány způsobem neohrožujícím lidské zdraví a životní prostředí a proto musí každá smluvní strana: vypracovat příslušné strategie pro identifikaci, za účelem rozšíření použitelnosti a provozovat sklady rezervních zásob vyhovujícím, bezpečným, účinným a z hlediska ŽP správným způsobem.

### **3.4.2 REACH**

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES (Úřední věstník EU, 2007). REACH je akronymem vytvořeným z prvních písmen několika anglických výrazů vystihující jeho podstatu - **R**egistration (registrace), **E**valuation (hodnocení) and **A**uthorisation (autorizace) of **C**hemicals (chemikálií). V únoru 2001 byla vydána bílá kniha o "Strategii pro budoucí politiku týkající se chemikálií", na základě přezkoumání stávajícího systému regulace bezpečného používání chemických látek v EU.

## **Cíle REACH**

- Zlepšit ochranu lidského zdraví a životního prostředí před riziky, která mohou chemické látky představovat
- Posílit konkurenceschopnost chemického průmyslu EU, které je klíčovým odvětvím hospodářství EU
- Podpořit alternativní metody hodnocení nebezpečnosti chemických látek
- Zajistit volný oběh chemických látek na vnitřním trhu Evropské unie

REACH je nařízení, které stanovuje způsoby registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, které se vyrábí nebo dováží na evropský trh ve množství přesahujícím 1 tunu. Úlohu centrálního koordinátora celého postupu plní Evropská agentura pro chemické látky (European Chemicals Agency, ECHA), jejíž hlavním úkolem je hodnocení rizik chemických látek. Konečné povolení dané chemikálie pro evropský trh vydává Evropská komise. Za registraci jsou odpovědni samotní výrobci a dovozci. Ti mají povinnost agentuře prokázat, že požadavky stanovené REACHem splňují. Agenturu po obdržení dokumentace od výrobce či dovozce ověřuje, zda je látka v souladu s nařízením a posoudí, zda je zapotřebí provést testování.

V rámci nařízení REACH je vydávána kandidátská listina látek vzbuzujících mimořádné obavy (SVHC Candidate List). Jedná se o látky karcinogenní, mutagenní, reprotoxické, toxické, perzistentní nebo bioakumulativní, vážné nebo nevratně ohrožující životní prostředí, lidské zdraví nebo hormonální systém. Látky jsou na listinu zařazovány na základě návrhů členských zemí (v případě České republiky prostřednictvím Ministerstva životního prostředí). Členské země současně připravují průvodní dokumentaci kandidující látky. U látek kandidátské listiny se předpokládá omezení výroby, použití nebo uvádění na trh a nahrazení bezpečnějšími alternativami. U použití je možné zůstat v případě, že z jejich použití plyne všeobecný společenský prospěch. Díky této formulaci bohužel zůstávají na trhu některé z látek, které představují značná rizika pro lidské zdraví nebo životní prostředí.

Evropská agentura pro chemické látky (ECHA) vybírá z kandidátské listiny látky vyžadující přednostní autorizaci. Tyto látky jsou zařazovány do Přílohy XIV nařízení REACH (Annex XIV of REACH, SVHC Authorization List). Tyto látky nesmějí být uváděny na evropský trh do chvíle, kdy látka získá povolení.

Některé z látek se po rozsáhlém hodnocení dostávají na listinu zakázaných látek (Annex XVII of REACH, SHVC Restriction List). U látek na této listině má být zajištěno, že se ve zboží

nevyskytují v koncentracích vyšších, než je REACHem stanovená mez. Mezi zakázané látky patří olovo, nikl, azobarviva, ftaláty, polyaromatické uhlovodíky, PFOS nebo dimethylfumarát (arnica).

#### **3.4.2.1 Registrace**

Úkolem registrace v systému REACH je shromáždit od průmyslového sektoru požadovaný soubor informací o chemických látkách a využít těchto informací pro bezpečné nakládání s nimi. V nařízení je stanovena obecná povinnost registrovat chemické látky vyráběné nebo dovážené v množství od 1 tuny za rok. Zanedbání registrace znamená, že látka nemůže být v členských zemích EU vyráběna a nemůže být do těchto zemí dovážena.

#### **3.4.2.2 Evaluace**

Evaluace v systému REACH představuje vyhodnocení technických podkladů předložených v rámci registrace. Hodnocení technických podkladů provádí příslušný orgán členského státu, v němž se látka vyrábí nebo do nějž se dováží.

#### **3.4.2.3 Autorizace**

Autorizace (povolování uvedení na trh) se týká mimořádně nebezpečných chemických látek, kterými jsou látky karcinogenní kategorie 1 a 2, látky mutagenní kategorie 1 a 2 a látky toxické pro reprodukci kategorie 1 a 2, látky perzistentní, bioakumulativní a toxické a látky vysoce perzistentní a vysoce bioakumulativní.

REACH se bezprostředně týká asi 30 000 látek (v ČR asi 1000). Vztahuje se na všechny chemické látky vyráběné v EU nebo do EU dovážené, pokud jejich hmotnost převyšuje 1 t/rok.

Úmluva REACH se nevztahuje na látky klasifikovány jako odpad a zároveň se nevztahuje na tzn. látku přírodní povahy. Otázkou zůstává, zda-li popel ze spalování biomasy je látkou přírodní povahy. V našem případě vzniká spalováním dřevních pelet, slámy, rostlinných zbytků. Pak by se tedy na něj mělo nahlížet jako na látku přírodní povahy a úmluva REACH by pro naše potřeby byla bezpředmětná.

## 4 PROJEKTOVÁ ČÁST

Druhá část diplomové práce se bude zabývat porovnáním výsledků dvou producentů popela ze spalování biomasy. Tato problematika je poměrně mladá a v české legislativě stále nemá přímé zastoupení.

S ohledem na danou problematiku, kde ještě není dostatek dostupných informací, výsledky a jména budou uváděny anonymně. Pod příslibem neuvedení jmen provozů byly poskytnuty výsledky z Fakulty přírodních a potravinových zdrojů. Fakulta již delší dobu pracuje na monitoringu provozů na spalování biomasy, analýze vzorků a možné úpravě legislativy a je tedy nezbytné dodržení anonymity. Dalším důvodem anonymity je nejistota producentů, zda-li dané zákony a mezinárodní úmluvy dodržují, resp. zda-li se nedopouští nezákonného jednání.

Pro potřeby práce byla k dispozici data dvou provozoven. Podstatným rozdílem mezi provozovnamy je jejich registrace dalšího zpracování popela. Provozovna A má registrovaný popel jakožto hnojivo. Naproti tomu provozovna B disponuje registrací popela jakožto suroviny pro potřeby následné výroby hnojiva a nakládá s popelem dle zákonů o odpadech.

Data představují průměrné obsahy (mg/kg) rizikových prvků obsažených v popelu, viz příloha 2. Pro provozovnu A jsou k dispozici data z let 2010, 2011 a 2012, pro provozovnu B pouze z roku 2011.

### 4.4 Provozovna A

Provozovna A byla založena před více než 20 lety a byla součástí průmyslového podniku jako jeho energetický zdroj ke krytí potřeby tepla a elektřiny. Po roce 2000 byla vyčleněna jako samostatná společnost mimo průmyslový podnik.

Po roce 2004 byla navržena rekonstrukce provozovny na zdroj využívající biomasu k výrobě elektřiny a tepla kombinovaným způsobem v souladu s Energetickou koncepcí ČR a podporou realizací zdrojů s využitím obnovitelných zdrojů (OZE). Záměr byl založen na využití příležitostí v podpoře výroby elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie, v tomto případě na výrobě elektřiny z biomasy.

Z kotelny provozovny byly odstraněny dva parní kotle (K1 a K2) spalující mazut a zemní plyn a byly nahrazeny moderním kotlem na spalování biomasy včetně veškerého příslušenství a kompletního palivového hospodářství. Kotle K3 a K4 byly rekonstruovány a zachovány pro

překlenutí období výstavby biomasového kotle a v současné době slouží hlavně pro dodávku technického tepla a jako záložní zdroj tepla pro vytápění. Zároveň byla odstraněna nefunkční turbína včetně základových prvků a byla nahrazena moderní kondenzační odběrovou turbínou pro výrobu elektřiny z biomasy a dodávku tepla pro vytápění, která je realizovaná odběrem na tlakové úrovni 3 bary. K nové turbíně byla dodána kompletní kondenzace napojena na chladicí okruh. Při rekonstrukci byl kladen velký důraz na efektivní využití stávající technologie včetně jejich funkčních částí.

Při celkové rekonstrukci byl požadavek na vysokou ekonomičnost a provozní spolehlivost a zároveň splnění nepřísrnějších ekologických limitů. Provozovna využívá pro výrobu energie balíky slámy, sena a cíleně pěstované energetické rostliny. Palivo je sváženo z okruhu 70 km vlastní dopravou. Uskladněno je v hale, kde je již automatickým podavačem rovnáno do palivových cest. Dvěma řetězovými dopravníky je palivo dopraveno k rozdělovači a následně šnekovým podavačem tlačeno do kotle na rošt. Celkový instalovaný výkon je 5,6MW.

#### **4.5 Provozovna B**

Provozovna B je obecní výtopenou. Celkový instalovaný výkon je 5MW, rozdělen do dvou kotlů. To jim zajišťuje optimální provoz v období různých venkovních teplot a nutné spotřeby. Dalším důvodem pro dva kotle je zajištění provozu v případě technické poruchy. Kotle jsou regulovatelné od 30% jmenovitého výkonu (2,5MW). Celá strojní část a vlastní kotle jsou plně automatizovány od přísunu paliva až po odtah spalin a transport popela.

V minulosti byly zdrojem paliva pouze místní zdroje a to velkokapacitní pily ve vzdálenosti do 15km, které představovaly 90% dodávek a zbylých 10% tvořily štěpkované odpady z místních lesů. V současné době z důvodu zastavení činnosti některých pil se podíl takto získaného paliva snížil na 50%. Zbylých 50% tvoří štěpkování odpadů z městských i soukromých lesů. A vzrostla také dojezdová trasa na svoz z 15km na 30km. Dalším důležitým a nezanedbatelným zdrojem štěpky jsou prořezávky místních i okolních městských parků. Město vlastní nákladní auto se speciální nástavbou na dopravu štěpky, ale mobilní štěpkovač má v pronájmu. Provozovna funguje celoročně a roční spotřeba dřevní štěpky je 10000 m<sup>3</sup>. Město si prostřednictvím vlastní společnosti vytváří i budoucí palivovou základnu. Ve spolupráci s místními zemědělci zakládá plantáže rychle rostoucích rostlin, jako např. topoly, bělotrn kulohlavý, topolovka růžová, šťovík krmný, křídlatka a další.

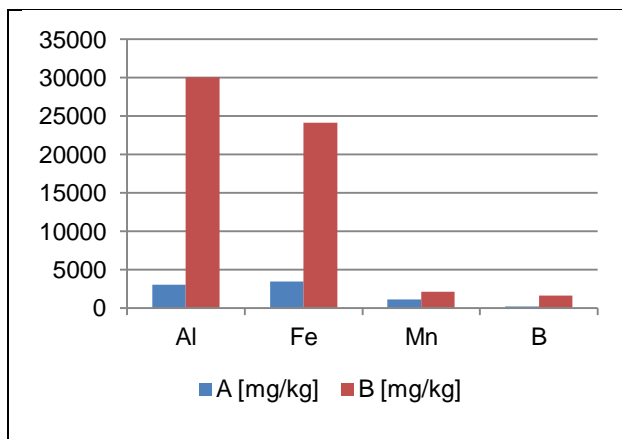
#### 4.6 Srovnání provozoven z hlediska obsahu rizikových prvků v popelu

Jak již bylo zmíněno, provozovna A je registrovaným výrobcem hnojiv z popela zatímco provozovna B má registraci "pouze" na produkci suroviny určené pro výrobu hnojiv. V případě provozovny A se jedná o minerální hořečnato-vápenatá hnojiva. Protože jsou data pro obě provozovny k dispozici zároveň jen z roku 2011, budou provozovny porovnávány právě na datech z tohoto roku.

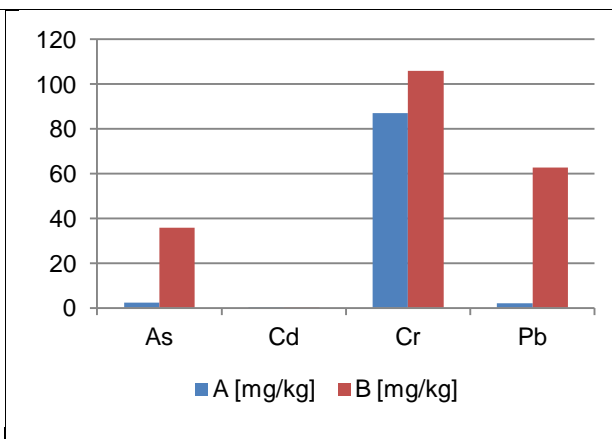
Následující tabulka shrnuje průměrný obsah rizikových prvků analyzovaných ve vzorcích popela v roce 2011. Prvky jsou v rámci tabulky rozděleny do čtyř skupin. První skupina (Al, Fe, Mn, B) zahrnuje prvky, na které se nevztahuje ani norma ČSN 465735 ani vyhláška č. 271/2009., viz Legislativa, kapitola 3. Druhá skupina (As, Cd, Cr, Pb) zahrnuje prvky, na které se vztahuje vyhláška č. 271/2009 Sb. Třetí skupina (Cu, Mo, Ni, Zn) spolu s druhou (As, Cd, Cr, Pb) zahrnuje prvky, na které se vztahuje norma ČSN 465735. Čtvrtá skupina (P, Ca, Mg, K) zahrnuje prvky, na které se nevztahuje zmiňovaná norma, resp. vyhláška a zároveň se jedná o biogenní prvky důležité pro kvalitu minerálních hnojiv

2011 [mg/kg]		roštový popel		úletový popel	
prvek	skupina	A	B	A	B
Al	1	3024,7	30054,6	3171,4	3160,2
Fe		3444,9	24143,4	2538,6	9478,7
Mn		1072,5	2083,1	740,8	850,1
B		223,2	1651,4	631,6	148,3
As	2	2,5	35,8	15,8	6,9
Cd		0,1	0,5	4,3	2,1
Cr		87,1	106,0	9,6	31,8
Pb		2,0	62,8	13,5	14,0
Cu	3	53,1	191,7	51,0	63,8
Mo		6,6	2,7	10,5	1,2
Ni		49,5	66,6	5,8	18,0
Zn		46,9	114,9	522,5	104,4
P	4	19949,5	3462,7	16776,7	2239,3
Ca		17198,8	10359,8	17896,9	8371,9
Mg		16335,2	2826,5	5651,4	1144,3
K		41322,7	23949,6	45572,7	16178,4

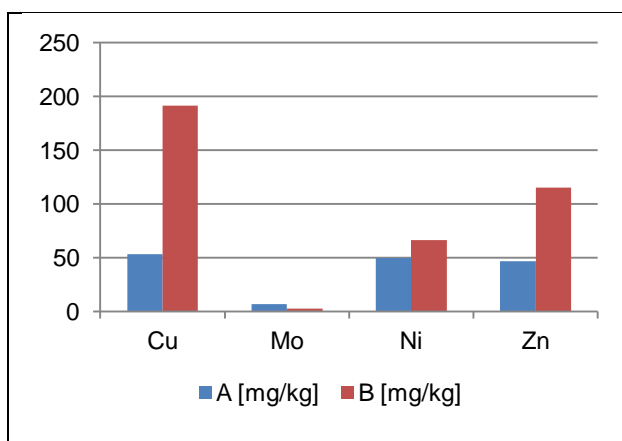
Tabulka obsahuje velmi mnoho hodnot. Proto jsou data graficky znázorněna v následujících grafech po zavedených skupinách zvlášť pro roštový a úletový popel.



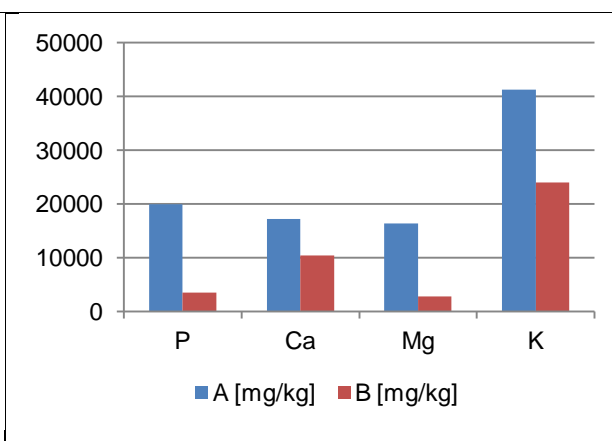
**Graf 1a:** roštový popel, skupina 1



**Graf 1b:** roštový popel, skupina 2



**Graf 1c:** roštový popel, skupina 3

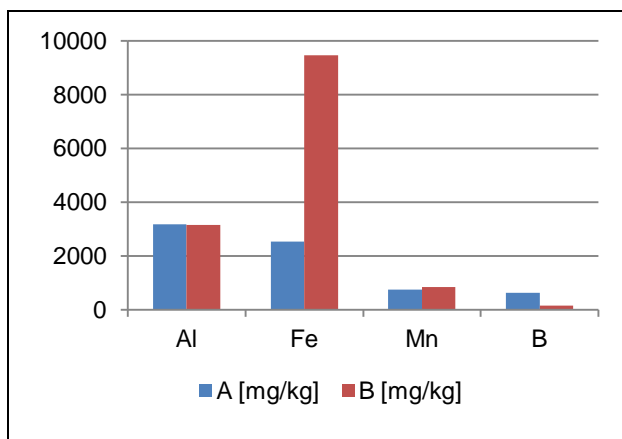


**Graf 1d:** roštový popel, skupina 4

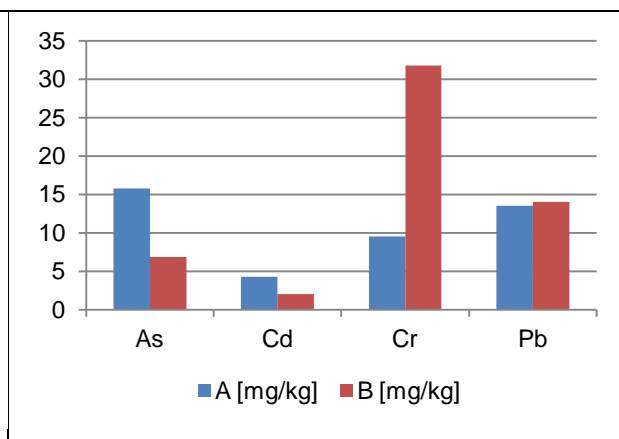
Z grafů 1a až 1d ihned plyne, že roštový popel provozovny A obsahuje menší množství prvků skupin 1, 2, 3, s výjimkou nepatrně vyššího obsahu molybdenu. Tedy z hlediska normy ČSN 465735, resp. vyhlášky č. 271/2009Sb. se zdá být vhodnějším materiálem pro přípravu hnojiva, než popel provozovny B. Naopak biogenní prvky skupiny 4 jsou zastoupeny výrazně více v popelu provozovny A, což evokuje kvalitnější výsledné hnojivo.



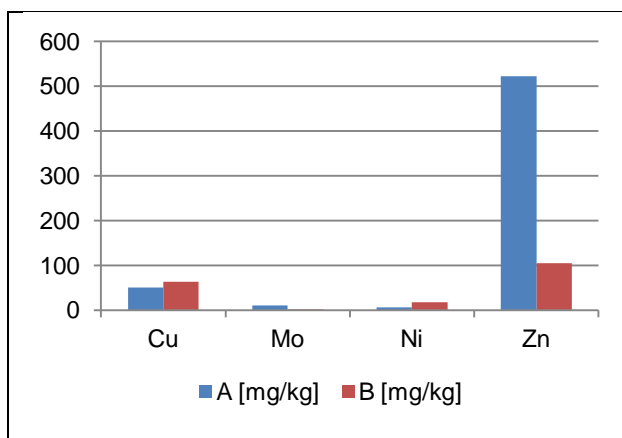
V analogickém porovnání úletového popelu obou provozoven již tak jednoznačný výsledek pozorován není. Nelze hovořit o nižším obsahu prvků skupin 1, 2, 3 v popelu provozovny A oproti popelu provozovny B. Nicméně stále je zde patrný výrazně vyšší podíl biogenních prvků.



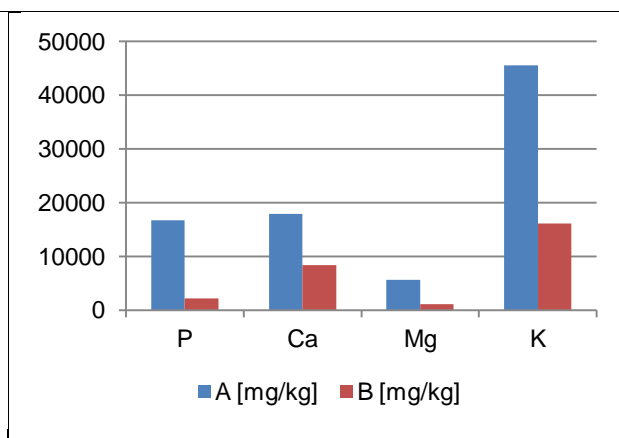
**Graf 2a:** úletový popel, skupina 1



**Graf 2b:** úletový popel, skupina 2



**Graf 2c:** úletový popel, skupina 3



**Graf 2d:** úletový popel, skupina 4

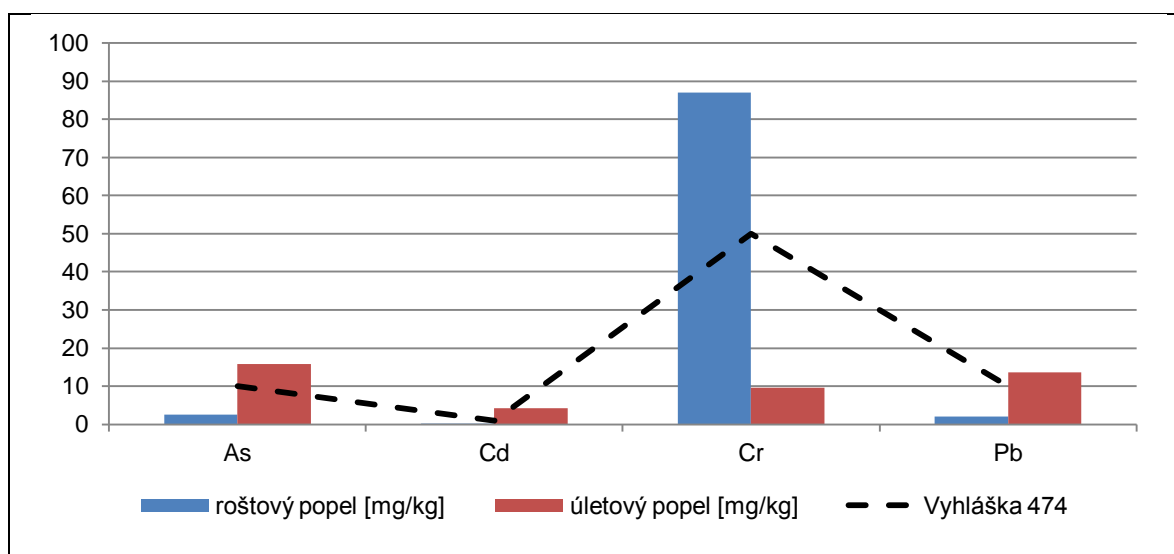
#### 4.6.1 Porovnání popela provozovny A s legislativou

Provozovna A je registrovaným výrobcem hnojiv, proto by obsah rizikových prvků v popelu měl být v souladu s platnou legislativou. Následující tabulka přehledně shrnuje průměrný obsah jednotlivých prvků v popelu provozovny A v porovnání s ČSN 465735 a vyhláškou č. 271/2009 Sb.

A / 2011 [mg/kg]		roštový popel	úletový popel	ČSN 465735	Vyhláška 271/2009
prvek	skupina				
Al	1	3024,7	3171,4	-	-
Fe		3444,9	2538,6	-	-
Mn		1072,5	740,8	-	-
B		223,2	631,6	-	-
As	2	2,5	15,8	50,0	10,0
Cd		0,1	4,3	13,0	1,0
Cr		87,1	9,6	1000,0	50,0
Pb		2,0	13,5	500,0	10,0
Cu	3	53,1	51,0	1200,0	-
Mo		6,6	10,5	25,0	-
Ni		49,5	5,8	200,0	-
Zn		46,9	522,5	3000,0	-
P	4	19949,5	16776,7	-	-
Ca		17198,8	17896,9	-	-
Mg		16335,2	5651,4	-	-
K		41322,7	45572,7	-	-

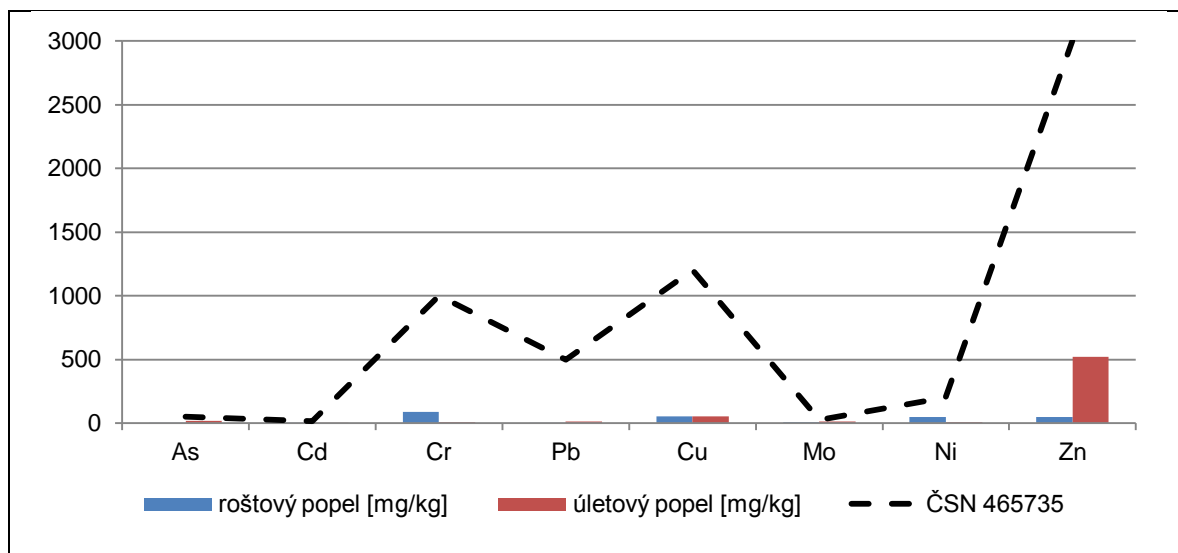
**Tabulka 13:** průměrný obsah jednotlivých prvků v popelu provozovny A v porovnání s ČSN 465735 a vyhláškou č. 271/2009 Sb.

Tabelovaná data lze opět přehledně zobrazit graficky, viz graf 3 a 4. Z grafu je ihned patrné, že ve zkoumaných datech došlo několikrát k porušení povoleného limitu stanoveného vyhláškou. Konkrétně u roštového popela došlo v případě chromu k překročení hranice o téměř 75% (87,1 mg/kg Cr oproti 50 mg/kg). Dále v případě úletového popela došlo k překročení stanoveného limitu hned dvakrát - u arsenu o zhruba polovinu a u kadmia dokonce téměř čtyřnásobně.



**Graf 3:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti vyhlášce č.271/2009 Sb.

Při porovnání zastoupení prvků skupin 2 a 3 proti ČSN 465735 docházíme k závěru, že norma je vůči danému složení popela velmi benevolentní a popel ji bohatě splňuje, viz následující graf 4. Toto lze tvrdit pro roštový i úletový popel současně.



**Graf 4:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti ČSN 465735

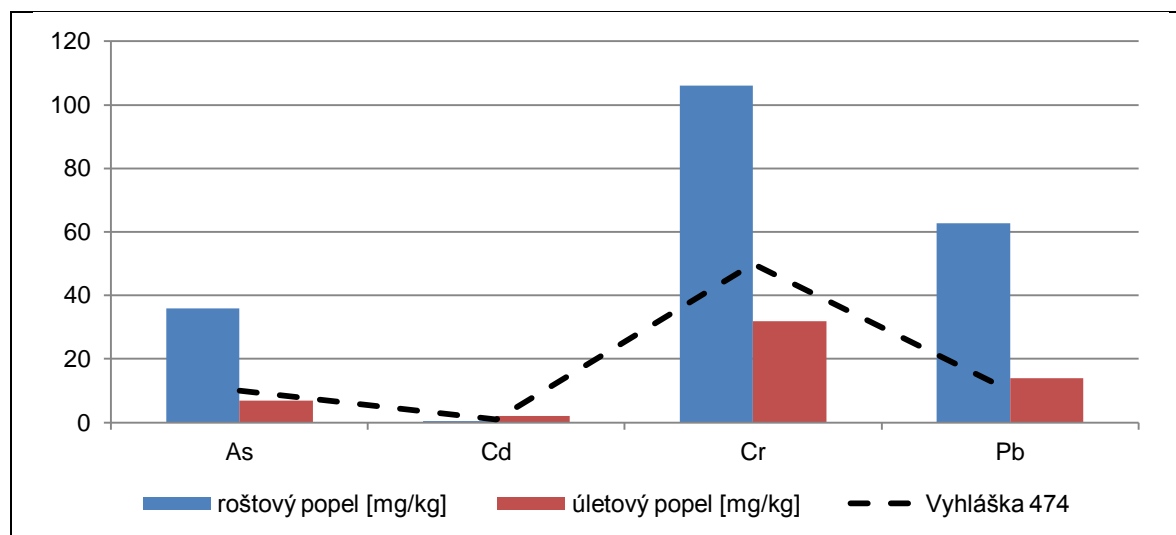
#### 4.6.2 Porovnání popela provozovny B s legislativou

Provozovna B disponuje registrací na produkci suroviny určené pro výrobu hnojiv proto by obsah rizikových prvků v popelu měl být rovněž v souladu s platnou legislativou. Následující tabulka přehledně shrnuje průměrný obsah jednotlivých prvků v popelu provozovny B v porovnání s ČSN 465735 a pro zajímavost také s vyhláškou č. 271/2009.

B / 2011 [mg/kg]		roštový popel	úletový popel	ČSN 465735	Vyhláška 271/2009
prvek	skupina				
Al	1	30054,6	3160,2	-	-
Fe		24143,4	9478,7	-	-
Mn		2083,1	850,1	-	-
B		1651,4	148,3	-	-
As	2	35,8	6,9	50,0	10,0
Cd		0,5	2,1	13,0	1,0
Cr		106,0	31,8	1000,0	50,0
Pb		62,8	14,0	500,0	10,0
Cu	3	191,7	63,8	1200,0	-
Mo		2,7	1,2	25,0	-
Ni		66,6	18,0	200,0	-
Zn		114,9	104,4	3000,0	-
P	4	3462,7	2239,3	-	-
Ca		10359,8	8371,9	-	-
Mg		2826,5	1144,3	-	-
K		23949,6	16178,4	-	-

**Tabulka 14:** Porovnání obsahu prvků popela provozovny B s vyhláškou č. 271/2009, resp. ČSN 465735

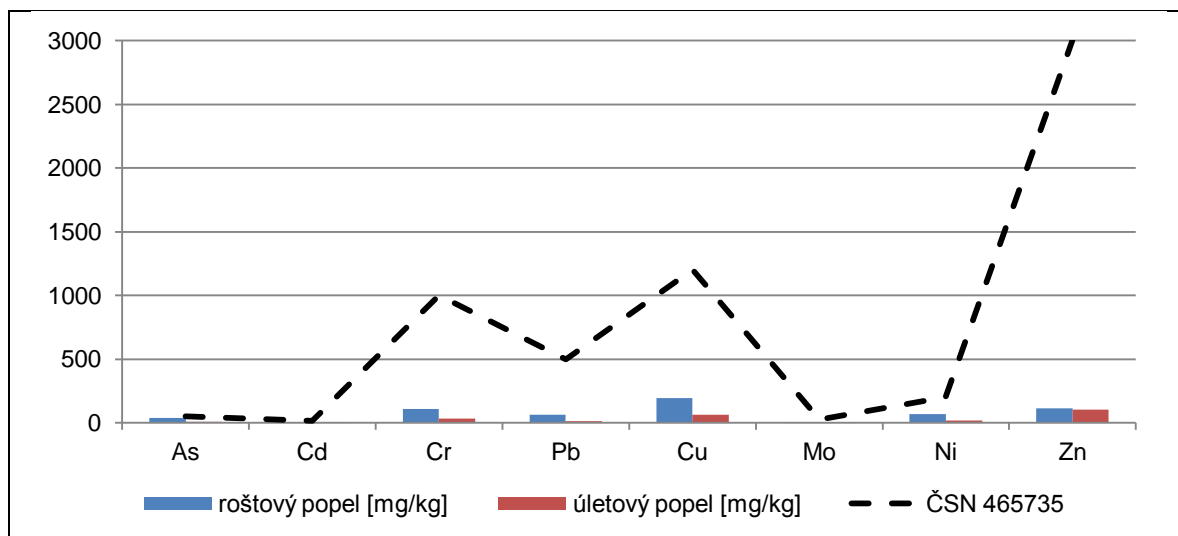
Tabelovaná data lze opět přehledně zobrazit graficky, viz grafy 5 a 6. Roštový popel provozovny B (bez registrace) očekávaně vykazuje vyšší koncentrace sledovaných prvků než umožňuje vyhláška. Naopak úletový popel provozovny B ve svém složení porušuje vyhlášku méně dramatickým způsobem, než tomu bylo u provozovny A, která disponuje registrací svého popela na výrobu hnojiv.



**Graf 5:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti vyhlášce č. 271/2009 Sb.

Z grafu 6 je dále vidět, že u zastoupení prvků skupin 2 a 3 proti ČSN 465735 nedochází k porušení normy ani u jednoho druhu popela. Popel provozovny B je tedy vhodný pro

následné zpracování na průmyslové komposty. V případě zvolení vhodné směsi by se dalo uvažovat o registraci hnojiva.



**Graf 6:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti ČSN 465735

#### 4.6.3 Porovnání rizikových prvků v časovém vývoji

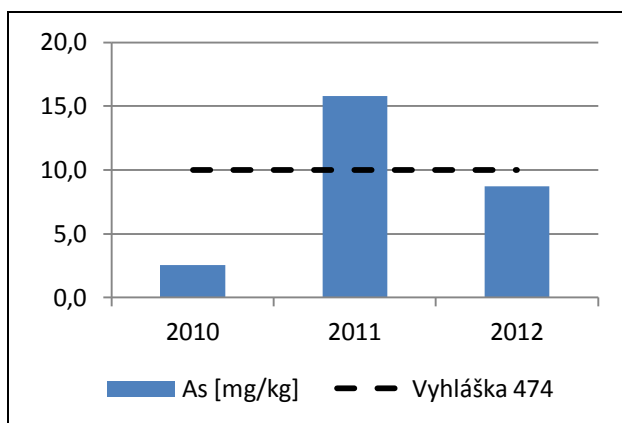
Protože jsou u provozovny A k dispozici také data úletového popela v období let 2010 - 2012, byl analyzovaný též vývoj složení tohoto popela. Informace o vývoji shrnuje tabulka 15.

A/2010-2012 [mg/kg]		úletový popel			ČSN 465735	Vyhláška 474/2000
prvek	skupina	2010	2011	2012		
Al	1	1251,3	3171,4	1856,9	-	-
Fe		884,1	2538,6	1124,1	-	-
Mn		181,7	740,8	353,2	-	-
B		378,6	631,6	460,5	-	-
As	2	2,6	15,8	8,7	50,0	10,0
Cd		3,2	4,3	7,4	13,0	1,0
Cr		3,3	9,6	3,4	1000,0	50,0
Pb		5,5	13,5	10,7	500,0	10,0
Cu	3	50,6	51,0	31,7	1200,0	-
Mo		2,3	10,5	4,5	25,0	-
Ni		5,2	5,8	2,8	200,0	-
Zn		263,0	522,5	385,5	3000,0	-
P	4	16906,0	16776,7	9889,1	-	-
Ca		36073,1	17896,9	15134,9	-	-
Mg		7161,6	5651,4	6604,5	-	-
K		174640,3	45572,7	59516,9	-	-

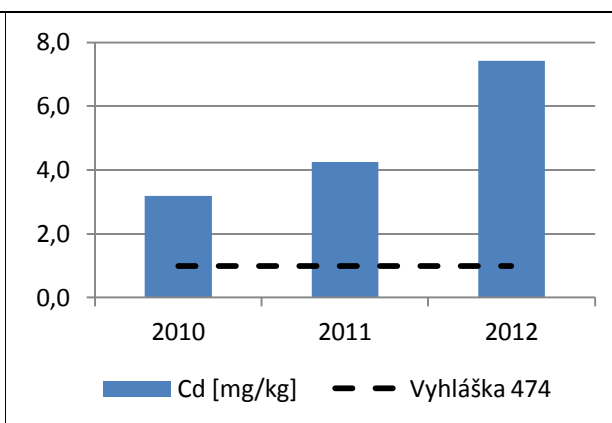
**Tabulka 15:** Vývoj složení úletového popela provozovny A

Jelikož se jedná o provozovnu A s registrací popela pro výrobu hnojiv a faktu, že vyhláška č. 271/2009 Sb. je z hlediska obsahu rizikových prvků přísnější, než ČSN 465735, bude nadále porovnáván pouze časový vývoj prvků skupiny 2.

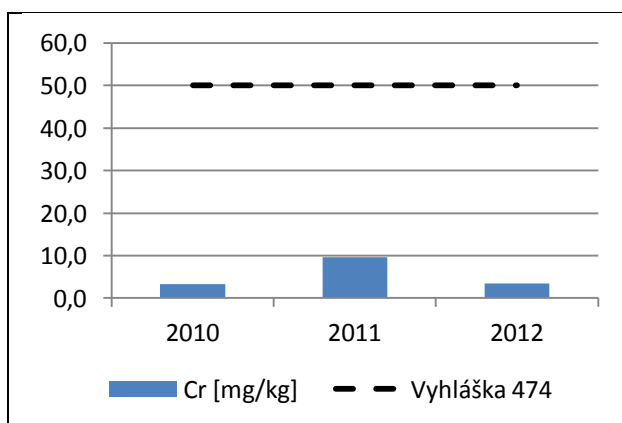
Vývoj zmíněných prvků lze opět přehledně zobrazit graficky, viz grafy 7a až 7d. Z grafů jednoznačně vyplývá, že pouze obsah chromu je v přípustných hodnotách vůči vyhlášce č. 271/2009 Sb. V roce 2011 došlo k překročení stanovených limitů u arsenu i olova, kdežto v ostatních letech byly tyto prvky v popelu zastoupeny uspokojivě, maximálně na hranici vyhláškou určených hodnot. Lze se jen dohadovat čím byl rok 2011 výjimečný oproti rokům 2010, resp. 2012. Nejpravděpodobnějším vysvětlením se nabízí být odlišný spalovaný materiál. Analýza tohoto druhu je však díky absenci potřebných dat znemožněna.



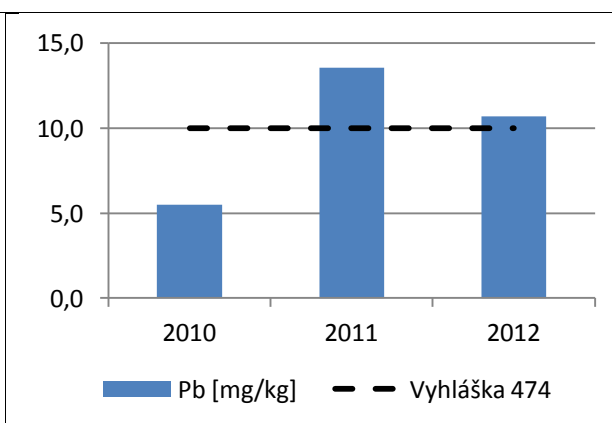
**Graf 7a:** vývoj As



**Graf 7b:** vývoj Cd



**Graf 7c:** vývoj Cr



**Graf 7d:** vývoj Pb

Nejmarkantnějším porušením vyhláškových limitů je případ prvku kadmium. Obsah kadmia vytrvale překračuje povolené hodnoty a co více - z grafu 7b je patrný rostoucí trend. Toto zjištění evokuje hypotézu, že obsah kadmia překročí limity i v následujících letech. Pokud bychom naše výsledky porovnali s legislativou skandinávských zemí, popel by bez problému mohl být aplikován na lesní půdu jako hnojivo.

## 5 DISKUZE

V projektové části diplomové práce byly zpracovány výsledky popela ze spalování biomasy v provozovně A, která má registrované hnojivo a v provozovně B, která registraci nemá. Provozovna A využívá pro výrobu energie balíky slámy, sena a cíleně pěstované energetické rostliny, zatímco provozovna B ve velké míře využívá dřevní štěpku a odpadní biomasu z městských parků. Tento rozdíl může mít zásadní vliv na kvalitu výsledného popela. Výsledky budou porovnávány po skupinách, jak byly zpracovány v projektové části.

První skupina (Al, Fe, Mn, B) zahrnuje prvky, na které se nevztahuje ani norma ČSN 465735 ani vyhláška č.271/2009 Sb. Při porovnání této skupiny byly zjištěny vyšší hodnoty u provozovny B a konkrétně u roštového popela byl tento rozdíl mnohonásobně vyšší. Výsledky těchto hodnot však nejsou pro účely diplomové práce nijak zásadní.

Skupina druhá (As, Cd, Cr, Pb) obsahuje nejvíce sledované prvky s ohledem na platnou legislativu ČR. Díky novelizaci vyhlášky č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška č. 474/2000 Sb., došlo k poměrně zásadním změnám v přístupu k rizikovým prvkům obsaženým u hnojiv či pomocných půdních látek. Konkrétně došlo ke zpřísnění hodnot u kadmia z 1,5mg/kg na 1 mg/kg a olova z 30 mg/kg na 10 mg/kg. Naměřené hodnoty rizikových prvků jsou pro účely diplomové práce zásadní.

Pro arsen je limitní hodnota stanovená vyhláškou 10 mg/kg. Tato hodnota byla porušena provozovnou A v roce 2011 a to konkrétně v úletovém popelu o 5,79 mg/kg tedy o 50%. V ostatních případech měření u provozovny A byly výsledky dle normy. V případě provozovny B, pokud bychom chtěli porovnávat hodnoty s danou vyhláškou, popel by normu nesplnil a to o překročení hodnoty u roštového popela o více než 25mg/kg. S ohledem na skutečnost, že daná provozovna nemá registraci hnojiva, je tato hodnota spíše orientační. Obě provozovny však splňují ve všech letech normu ČSN 465735 o průmyslových kompostech.

Při porovnávání výsledků kadmia zjistíme, že hodnota stanovená vyhláškou je u úletového popelu překračována o více než trojnásobek a v případě roku 2012 u provozovny A dokonce až sedminásobně. Roštový popel u obou provozoven je v normě. V případě posuzování prvků s ohledem na normu průmyslových kompostů není překročena limitní hodnota 13 mg/kg v žádném roce. Vezmeme-li v úvahu časový vývoj obsahu kadmia, dojdeme k závěru, že zvyšující se trend se dá předpokládat i v následujících letech.



U chromu je stanovena limitní hodnota na 50 mg/kg, tato skutečnost byla porušena v roštovém popelu provozovny A v roce 2011 o 37mg/kg tedy o více než 75%. Pokud bychom měli porovnávat i výsledky provozovny B, roštový popel by hodnotu přesáhl o 55 mg/kg. Česká norma na průmyslové komposty je zde naprosto v pořádku a její limit 1000 mg/kg nebyl překročen u žádného měřeného popelu.

Díky novelizaci vyhlášky 474/2000 Sb. na novou vyhlášku č. 271/2009 Sb., jak již bylo zmíněno, došlo ke zpřísnění limitu u olova o 20 mg/kg. Tato novelizace způsobila, že v případě nahlížení na výsledky popela dle staré vyhlášky by popel provozovny A nepřekročil stanovený limit, ale dle platných norem úletový popel z roku 2011 a 2012 již je vyšší než stanovený limit. V případě provozovny B by oba druhy popela nesplnily zákonné normy na výrobu hnojiva. Norma na průmyslové komposty 500 mg/kg není překročena ani v jedné případě.

Skupina třetí (Cu, Mo, Ni, Zn) je limitovaná pouze normou ČSN 465735. U obou provozoven nedošlo k jejímu překročení. Na skupinu čtvrtou (P, Ca, Mg, K) se také nevztahují zákonné normy. Pro účely diplomové práce je však zajímavá. Jedná se o biogenní prvky, důležité pro správnou kvalitu minerálních hnojiv. Výrazně vyšší jsou naměřeny hodnoty u provozovny A. Lze tedy konstatovat, že pro doporučení výroby hnojiv by byla provozovna rozhodně vhodnější než provozovna B.

Při komplexním zhodnocení výsledků lze říci, že provozovna A přes svojí registraci porušuje zákonné normy. Například popel z roku 2011 měl mnohonásobně vyšší koncentraci rizikových prvků, než je povoleno dle vyhlášky o výrobě hnojiv. Za úvahu tedy stojí, jakým způsobem se provozovně podařilo získat registraci.

Pro porovnání s vybranými státy EU je v kapitole Legislativa ve světě uvedená přehledná tabulka s obsahy limitních koncentrací vyplývajících z legislativních norem daných států. Česká republika má rozhodně nejpřísnější normy pro rizikové prvky a použití popela jako hnojiva na zemědělskou a lesnickou půdu je tím značně omezena. Pokud bychom výsledky srovnali například se zeměmi Skandinávie, zjistíme, že naměřené hodnoty by v mnoha případech obstály a popel by se mohl aplikovat na půdu. Například ve Švédsku a Finsku jsou normy mnohonásobně benevolentnější a s aplikací by nebyl jediný problém. Tato skutečnost pravděpodobně vyplývá z jejich mnohaletých zkušeností s aplikací těchto látek. Dalším důvodem může být fakt, že ve Skandinávii se energie získaná z Oze využívá mnohonásobně více než v ČR a tedy požadavky na kvalitu půdy a plantáže rychlerostoucích dřevin. Situace

je obdobná v Rakousku, kde jsou limity stanoveny pro aplikaci na zemědělskou půdu. Druhé nejprísnejší normy najdeme u našich sousedů na Slovensku.

## 6 ZÁVĚR

V době, kdy se neustále zvyšuje potřeba a spotřeba energie, se tím i navyšuje podíl obnovitelných zdrojů energie. V poslední době se nejvíce využívá potenciál biomasy a její nejefektivnější přeměna na energii je její termické zpracování tedy spalování. Díky tomuto trendu se i zvyšuje podíl vznikajících popelů. Jeho vlastnosti jak fyzické tak chemické se odvíjejí od původu a složení biomasy, zpracování surovin a technologie spalování. Obecně se dá říci, že se jedná o zásaditý materiál obsahující vysoké množství živin. Kromě živin ale obsahuje i celou řadu rizikových prvků i organických polutantů. Tyto jeho vlastnosti jsou limitujícími pro jeho využití.

V rešeršní části je vytvořen legislativní rámec vymezující nakládání s popelem. Díky nedostatečné legislativní podpoře je však neustále ve velké míře s popelem nakládáno jako s odpadem. Díky výsledkům v projektové části je však evidentní, že ne vždy je jeho použití možné. V případě snížení limitů hodnot rizikových prvků byla by jeho aplikace možná ve větší míře. Pokud by zákonodárci ČR polevili a vzali si příklad u severských států, byla by jeho aplikace možná téměř okamžitě na zemědělské a lesní půdě.

Stanoveným cílem práce bylo zjistit, zda-li mezinárodní chemické úmluvy mají nějaký dopad na vybrané producenty popela. U Stockholmské úmluvy došlo k jednoznačnému vyloučení možných dopadů. V kapitole využití popela je použita tabulka naměřených PAU v provozovně A. Při porovnání se seznamem polutantů tykajících se Stockholmské úmluvy je zřetelné, že daných látek se seznam netýká a tudíž je Stockholmská úmluva pro potřeby této práce bezpředmětná.

Při sběru dat do literární rešerše bylo zjištěno, že z úmluvy REACH jsou vyňaty tzv. Látky přírodní povahy. Biomasa rozhodně je látka přírodní povahy, ale dá se takto nahlížet i na popel vzniklý jejím spalováním? Vezme-li v úvahu, že např. ropa, která je považovaná za látku přírodní povahy, z úmluvy REACH vyňata není, tak není jednoznačné, zda-li popel do této kategorie spadá. Na tuto otázku jsme bohužel nedostali při dotazování uspokojivou odpověď, tedy není zřejmý dopad úmluvy REACH na tento produkt.

Po zhodnocení výsledků daných provozoven vyplynulo, že by provozovna A pravděpodobně neměla mít hnojivo registrováno díky vyšším obsahům rizikových prvků. Mělo by se tedy správně s popelem dle platné legislativy ČR nakládat jako s odpadem. V případě, je-li věc odpad, nevztahuje se na něj úmluva REACH a měla by být posuzována pouze dle českých norem.

## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Al-Mansour, F., Zuwala, J. An evaluation of biomass co-firing in Europe, *Biomass and bioenergy* 34, 2010 p. 620–629.

Andersson, L., Emilsson, S., 2005. Regular recycling of wood ash to prevent waste production. RecAsh - A Life-environment demonstration project. Regular Recycling of Wood Ash to Prevent waste Production. RecAsh . 16-25

Biedermann, F., Obernberger, I. 2005. Ash-related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilisation [online]. 11. října 2005 [cit. 22-1-2013]. Dostupné z <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>.

Hrdlička, J., Koutský, B., Hrdlička, F. 2003. Problematika tvorby perzistentních organických látek při spalování biomasy. In: *Energie z biomasy*. 2.-3. 12. 2003. Vysoké učení technické v Brně, FIS. Brno. s. 8. ISBN: 8021425431.

Hanzlíček, T., Perná, I. 2009. Historické souvislosti-použití popelů z biomasy. *Waste Forum*. 2. 65-70.

Jakubes, J., Bellingová, H., Šváb, M. Moderní využití biomasy [online]. 2006 [cit 2011-03-02]. Dostupné z [www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf](http://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf).

Karas, J., Praha: Lesy České republiky, s. p., 2005, 123 s., s. 7-10. ISBN 80-86945-10-3

Kadlec, J.; Šimková, L. 2007. Recyklace popela z dřevní biomasy. *Odpady* 2007/5

Kolektiv autorů, REACH. [online]. 2009 [cit 2011-03-07]. Dostupné z <http://arnika.org/reach>.

Levine, S. J. 1991 . *Global biomass burning: atmospheric, climatic, and biospheric implications*, Massachusetts Institute of Technology, 569 s.

Loo, S., Koppejan, J. 2007. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. Earthscan, London, 442 p. ISBN 978-1-84407-249-1.

Musil, P. *Globální energetický problém a hospodářská politika-se zaměřením na obnovitelné zdroje*. 1.vydání. Praha : C.H.Beck, 2009 ISBN 978-80-7400-112-3

Naik, T. R.; Kraus, R. N.; Siddique, R. 2003. Use of Wood Ash in Cement-based Materials. University of Wisconsin Center for By-Products Utilization (online). [cit. 12-12-2012]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.uwm.edu/Dept/CBU/abstracts/03-513.pdf>>.

Obernberger, I., Supancic, K., 2009 : Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants. To be Published in : Proceeding of the 17TH European Biomass Conference and Exhibition, June/July 2009, Hamburg, ETA-Renewable Energies (Ed.), Italy

Ochotek, T. Přehled technologií pro energetické využití biomasy. [online]. 2006 [cit. 2011-03-28]. Dostupné z <<http://www.biomasa-info.cz/cs/doc/technol.pdf>>.

Petříková, V., Punčochář, M.: Biomasa – alternativní palivo z hlediska chemického složení. *Biom.cz* [online]. 2007-07-16 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-alternativni-palivo-z-hlediska-chemickeho-slozeni>>. ISSN: 1801-2655.

Rosillo-Calle, F., Hemstock, S., de Groot, P., Woods, J. 2006. The biomass assessment handbook: Bioenergy for sustainable environment. Earthscan, London, 296 p. ISBN 9781844075263.

Reijnders, L. 2005. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 43. 313-336.

Tlustoš Pavel a kol. 2012 Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy. Česká zemědělská univerzita v Praze. ISBN 978-80-213-2327-8

Van Eijk, R.J., Obernberger, I. 2005. Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing CONCEPT . *Bioenergy Task 32*. 11-2142

Váňa, J. Využití popele ze spalování biomasy [online]. 06.04.2010 [cit 2012-03-12].

Dostupné z <<http://www.tretiruka.cz/news/vyuziti-popele-ze-spalovani-biomasy/>>

Vassilev, S., et al. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010, 89, 913–933.

Werther, M., Saenger, Hartge, E. U., Ogada, T., Siagi, Z. 2000. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion. Science*. 26 (1). 1-27.

## **Právní předpisy a normy**

ČSN 46 5735: Průmyslové komposty, 1991

Kolektiv autorů, Národní implementační plán Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech. [online].[cit. 2013-03-03]. Dostupné z <<http://www.msmt.cz/dokumenty/narodni-implementacni-plan-stockholmske-umluvy-o>>

Kolektiv autorů, Stockholmská úmluva [online].[cit. 2012-04-10]. Dostupné z<[www.mzp.cz](http://www.mzp.cz)>

REACH – Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1901/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES

Vyhláška č. 271/2009 Sb., o stanovení požadavku na hnojiva, ve znění pozdějších předpisu

## 8 SEZNAM TABULEK A GRAFŮ

**Tabulka 1:** Cesty přeměny biomasy v energetické produkty a služby podle Jakubes a kol., (2006).

**Tabulka 2:** Obsah síry a chlóru u rostlinných pelet (Petříková, Punčochář 2007)

**Tabulka 3:** Obsah síry a chlóru u různých fytopaliv (Petříková, Punčochář 2007)

**Tabulka 4:** Přehled spoluspalování uhlí a biomasy (Al-Mansour,Zuwala, 2010).

**Tabulka 5:** Průměrné obsahy prvků dle Vassilieva et al.(2010) uvedené ve formě oxidů

**Tabulka 6:** Obsah rizikových prvků ve vzorcích popelů podle Volákové (2010).

**Tabulka 7:** Průměrné obsahy jednotlivých PAU ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) v popelích ze spalování biomasy (Tlustoš a kol. 2012)

**Tabulka 8:** Hranice povolených limitů dle vybraných předpisů - limitní hranice rizikových prvků (Voláková, 2010).

**Tabulka 9:** Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v sušině odpadů dle zákona č. 61/2010 Sb.,

**Tabulka 10:** Limitní koncentrace vybraných rizikových látek a prvků dle vyhlášky č. 341/2008 Sb.,

**Tabulka 11:** Limitní hodnoty pro rizikové prvky obsažené v půdních látkách ( $\text{mg}/\text{kg}$ )

**Tabulka 12:** Průměrný obsah rizikových prvků v popelu jednotlivých provozoven

**Tabulka 13 :** průměrný obsah jednotlivých prvků v popelu provozovny A v porovnání s ČSN 465735 a vyhláškou č. 271/2009 Sb.

**Tabulka 14:** Porovnání obsahu prvků popela provozovny B s vyhláškou č. 271/2009, resp. ČSN 465735

**Tabulka 15:** Vývoj složení úletového popela provozovny A

**Graf 1a:** roštový popel, skupina 1

**Graf 1b:** roštový popel, skupina 2

**Graf 1c:** roštový popel, skupina 3

**Graf 1d:** roštový popel, skupina 4

**Graf 2a:** úletový popel, skupina 1

**Graf 2b:** úletový popel, skupina 2

**Graf 2c:** úletový popel, skupina 3

**Graf 2d:** úletový popel, skupina 4

**Graf 3:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti vyhlášce č.271/2009 Sb.

**Graf 4:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti ČSN 465735

**Graf 5:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti vyhlášce č. 271/2009 Sb.

**Graf 6:** Porovnání obsahu prvků v roštovém a úletovém popelu proti ČSN 465735

**Graf 7a:** vývoj As

**Graf 7b:** vývoj Cd

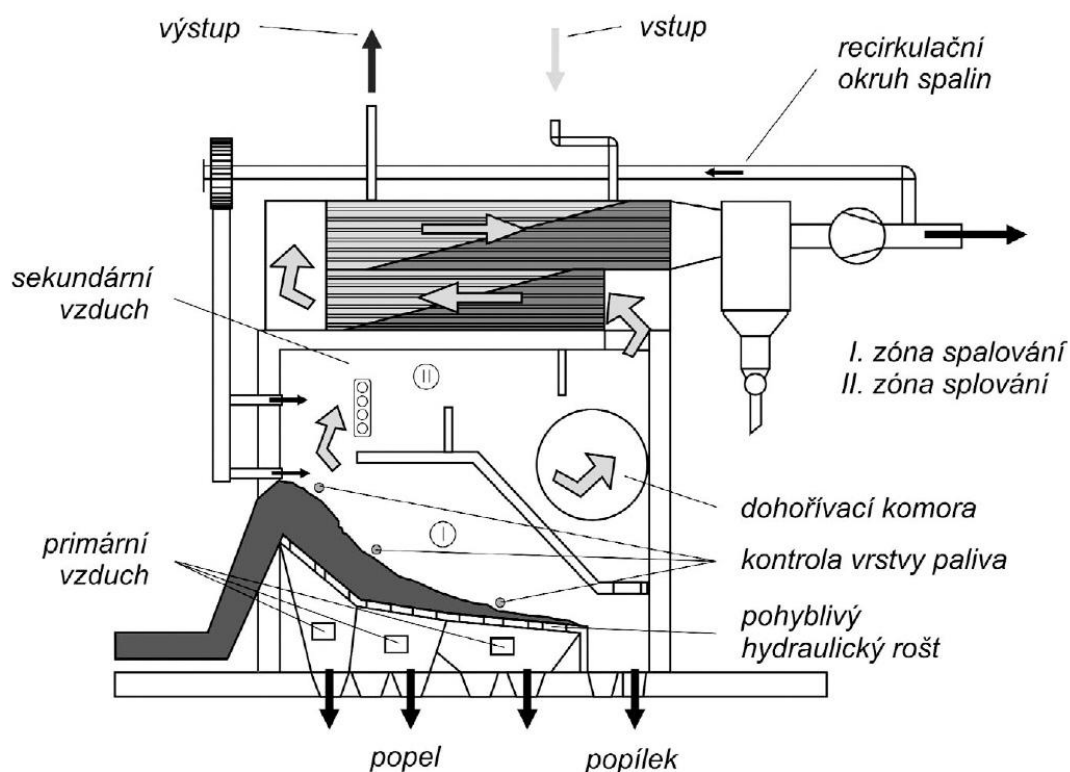
**Graf 7c:** vývoj Cr

**Graf 7d:** vývoj Pb



## 9 PŘÍLOHY

Příloha č. 1 Schéma kotle na biomasu



Příloha č. 2 Průměrný obsah rizikových prvků v popelu srovnávaných provozoven v letech 2010, 2011, 2012.

	Provozovna A					Provozovna B	
	roštový popel		úletový popel			roštový popel	úletový popel
	2010	2011	2010	2011	2012	2011	2011
<b>Al</b>	1255	3025	1251	3171	1857	30055	3160
<b>Fe</b>	1916	3445	884	2539	1124	24143	9479
<b>Mn</b>	492	1072	182	741	353	2083	850
<b>B</b>	138,0	223,2	378,6	631,6	460,5	1651,4	148,3
<b>As</b>	0,57	2,46	2,56	15,79	8,71	35,83	6,91
<b>Cd</b>	0,40	0,11	3,19	4,26	7,42	0,52	2,07
<b>Cr</b>	10,25	87,07	3,35	9,57	3,42	105,98	31,79
<b>Pb</b>	0,99	2,03	5,48	13,54	10,67	62,81	14,01
<b>Cu</b>	23,6	53,1	50,6	51,0	31,7	191,7	63,8
<b>Mo</b>	1,61	6,62	2,30	10,51	4,54	2,71	1,18
<b>Ni</b>	3,00	49,51	5,24	5,82	2,78	66,64	17,96
<b>Zn</b>	27	47	263	522	385	115	104
<b>P</b>	9810	19949	16906	16777	9889	3463	2239
<b>Ca</b>	26286	17199	36073	17897	15135	10360	8372
<b>Mg</b>	12361	16335	7162	5651	6605	2826	1144
<b>K</b>	86644	41323	174640	45573	59517	23950	16178