

Ing. Jan HRDLIČKA, Ph.D.
 ČVUT v Praze, Fakulta strojní,
 Ústav mechaniky tekutin
 a energetiky

Vlastnosti alternativních pelet a problematika emisí persistentních látek při jejich spalování

Alternative Pellet Characteristics and Problems with Persistent Substances Emission during their Combustion

Recenzent
 doc. Ing. Jiří Bašta, Ph.D.

Článek podává ucelený pohled na některé druhy tzv. alternativních (nedřevních) pelet z biomasy z hlediska jejich palivových vlastností a hodnotí jejich chování při spalování v kotli malého výkonu, pro který jsou určeny. První část článku je věnována prezentaci některých výsledků dlouhodobého výzkumu v tepelné laboratoři Juliska na Fakultě strojní ČVUT v Praze, a vlastnostem alternativních pelet ve vztahu k nejvíce rozšířeným dřevním materiálům. Rovněž je zmíněn stav legislativy ve vztahu k biopalivům a stav jejich využití v ČR. V druhé části článku je podrobněji diskutována aktuální problematika emisí polychlorovaných dibenzodioxinů a furanů při spalování biopaliv, především jsou porovnány možné způsoby jejich vzniku a možnosti zamezení jejich tvorby při spalovacím procesu.

Klíčová slova: vytápění, spalování biomasy, alternativní pelety

The article brings an integrated view of some types of so-called alternative (non-wooden) pellets from biomass concerning their fuel qualities and evaluates their behavior during combustion in a low capacity boiler, for which they are designed. First part of the article is devoted to presentation of some results of a long-term research in a heating laboratory Juliska at Faculty of Mechanical Engineering CTU in Prague, and to alternative pellet characteristics in relation to the most common wood materials. The status of the legislative in relation to biofuels and status of their utilization in Czech Republic is mentioned as well. In the second part of the article are discussed current problems of polychlorinated dibenzodioxins and furans emission during biofuels combustion in details; especially there are compared different processes of their generation and possibilities of their production limitation in combustion process.

Keywords: heating, biomass combustion, alternative pellets

ÚVOD

V poslední době byla publikována řada prací (např. [1] a [2]), které jsou zaměřeny na zkušenosti se spalováním různých druhů a forem biopaliv. Záměrem tohoto článku je především přispět do širokého pole využití biopaliv uceleným kompaktním přehledem, který je zaměřen na některá specifická, tzv. alternativní biopaliva ve formě pelet. Autor působí na ústavu energetiky Fakulty strojní ČVUT v Praze, kde v posledních letech probíhal rozsáhlý výzkum v oblasti spalovacích vlastností biopaliv se zaměřením na malé kotle.

Příspěvek si klade za cíl vybrat z řady zjištěných poznatků ty nejdůležitější, které informují o nejpodstatnějších aspektech využití tzv. alternativních pelet, a rovněž diskutovat problematiku emisí persistentních látek při spalování. Cílem je rovněž upozornit na stávající stav legislativy a míry využití biopaliv v České republice.

SOUČASNÝ STAV VYUŽITÍ BIOPALIV

V posledních letech stále stoupá využití biomasy jako paliva pro výrobu tepla nebo elektrické energie, ať už jde o tradiční dřevní materiály, nebo o různé další druhy rostlinné, případně odpadní biomasy. Tuto skutečnost potvrzuje tab. 1, která obsahuje údaje z roků 2005 a 2006 o využití energie z biomasy, a to pouze přímým způsobem, tj. nezahrnuje například biomasu využitou pro výrobu bioplynu. Údaje v tabulce jsou převzaty z [4] a [5]. Následující tab. 2 nabízí detailnější pohled na bilanci briket a pelet v roce 2006 [5].

Ing. Jan Hrdlička, Ph.D. (1980) je absolvent magisterského studia na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze (2003) se zaměřením na chemické a energetické zpracování a využití paliv, absolvent doktorského studia (2007) mezioborově VŠCHT a FS ČVUT se zaměřením na spalování biomasy v malých ohništích. V současnosti působí jako odborný asistent na Ústavu mechaniky tekutin a energetiky na Fakultě strojní ČVUT v Praze, s hlavní specializací na energetické využití biopaliv.

Tab. 1 Využití energie z biomasy v roce 2005 a 2006

	Biomasa v domácnostech	Biomasa mimo domácnosti
Využitá energie v roce 2005 [GJ]	37 078 678,0	24 040 367,0
Využitá energie v roce 2006 [GJ]	40 138 138,4	25 529 896,2
Podíl na energii z OZE 2005 [%]	48,66	31,55
Podíl na energii z OZE 2006 [%]	48,99	31,16
Podíl na primárních zdrojích energie 2005 [%]	1,94	1,26
Podíl na primárních zdrojích energie 2006 [%]	2,11	1,34

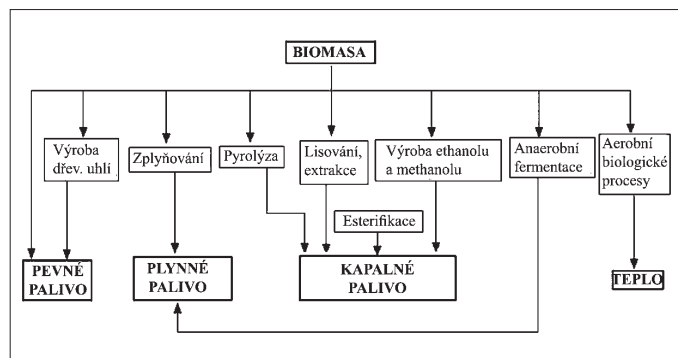
Tab. 2 Bilance briket a pelet v roce 2006

Produkce	Brikety [t]	Pelety [t]
Tuzemská produkce	113 969	53 283
Dovoz	3 052	188
Vývoz	81 910	24 382
Vlastní spotřeba výrobců	2 919	603
Bilanční rozdíly a změna stavu zásob	560	386
Dodávka na trh	32 753	28 872
Spotřeba	Brikety [t]	Pelety [t]
Větší firmy-výroba elektřiny	1 956	13 563
Větší firmy-výroba tepla	3 828	4 307
Bilanční rozdíly a změna stavu zásob	0	3 148
Malé firmy a domácnosti	26 969	7 855

Z tab. 2 je zřejmé, že využití biopaliv ve formě pelet není v současnosti v ČR, v poměru k ostatním formám biopaliv, příliš rozšířené (při průměrné výhřevnosti pelet zhruba 15 MJ/kg činí dodaná energie na trh celkem přibližně 430 000 GJ, tj. asi 0,6 % celkové energie z biomasy v r. 2006), navíc je velká část především kvalitních dřevních pelet vyvážena do zahraničí. Nejčastějším způsobem využití pelet (dřevních i ostatních) je zejména lokální vytápění samostatných objektů, např. rodinné domy nebo menší provozní či veřejné budovy, vybrané příklady realizací v ČR viz např. [3]. Nicméně i přes tento fakt se biopaliva ve formě pelet dostávají stále více do povědomí jako jeden z plnohodnotných způsobů řešení výroby tepla.

MOŽNOSTI ENERGETICKÉHO VYUŽITÍ PELET

Energie v biomase je vázána ve formě chemické energie, její využití je možné řadou způsobů, které jsou naznačeny na obr. 1.



Obr. 1 Možnosti využití energie z biomasy

Nicméně pelety jsou natolik uniformním, kvalitním a koncentrovaným produktem, že jsou výhradně používány přímo jako pevné palivo. Ostatní možnosti využití jsou výrazně neekonomické, neboť pro ně lze použít biomasu v takové formě, která je podstatně méně nákladná na výrobu. Hlavním a v zásadě jediným způsobem využívání pelet je tedy jejich spalování v zařízeních, která jsou k tomu přímo určena. Jedná se především o spalovací zařízení o nižších výkonech (přibližně do 100 kW tepelného výkonu), která pro svůj optimální provoz s vysokou účinností a nízkými plynnými emisemi potřebují výrazně kvalitnější palivo, než je postačující při využití v průmyslových kotlích vyšších výkonů.

KVALITA BIOPALIV V LEGISLATIVĚ

Pokud hovoříme o biomase, resp. peletách, jako o palivu, je nutné nejprve zmínit legislativní rámec, do kterého je kvalitativně biomasa coby palivo zasazena. V České republice (na rozdíl od jiných evropských zemí) klade legislativa požadavky na kvalitu pelet pouze z hlediska ochrany ovzduší, konkrétně vyhláškou 357/2002 Sb. Tato vyhláška však definuje kvalitativní požadavky pouze na dřevěné brikety. Dále biomasu jako palivo zmiňuje vyhláška 352/2002 Sb., která stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. Na tuto vyhlášku se vyhláška 357/2002 Sb. rovněž odkazuje. Zde je vyjmenováno, jaké skupiny materiálů lze považovat za biomasu pro energetické využití, mezi kterými se ale dále nerozlišuje a nejsou specifikovány žádné požadavky na kvalitu, pouze jsou uvedeny emisní limity vyjmenovaných znečišťujících látek. Z obou vyhlášek je zřejmé, že platné právní normy biomasu pojímají dosti okrajově a vůbec nerespektují její specifické vlastnosti. Tento stav by měl být v dohledné době napraven, neboť je v současnosti v přípravě novela vyhlášky 357/2002 Sb. Novela by měla jednoznačně specifikovat biomasu jako palivo, i s ohledem na jeho různé formy, včetně výlisků vyrobených z biomasy, jako jsou např. pelety nebo brikety – jsou zde tedy specificky uvedeny mimo jiné i pelety vyrobené z různých druhů i jiné než dřevní biomasy. Diskuse o podobě vyhlášky dosud nebyla ukončena, pro

to nyní nelze říci, jestli konečná podoba novely bude odpovídat návrhu, který je v současnosti autorovi k dispozici [28], [29].

Další legislativu ohledně pelet z biomasy je standardizace jejich chemických a fyzikálních vlastností v jiných evropských zemích. Protože výrobci pelet v ČR většinu produkce vyváží především do Rakouska a Německa, obvykle jejich výrobky splňují rakouskou Ö-norm M 7135, případně německou DIN 51731. Rakouská norma je přísnější než německá, ve které chybí některé parametry, jako např. stanovení oteřu pelet. Dále jsou specifikovány některé vlastnosti biomasy v evropském technickém standardu CEN/TS 14961:2005. Pro mechanické vlastnosti pelet je v platnosti technický standard CEN/TS 15210-1:2005. V současnosti probíhá v rámci 6. RP (Rámcového Programu) druhá část projektu BioNorm [31], jehož výsledkem budou jednotné evropské normy, které budou definovat přesné požadavky na zajištění kvality biopaliv.

VLASTNOSTI PELET JAKO PALIVA

Pro popis palivových vlastností biomasy, resp. pelet, se používají stejné parametry, jako pro popis běžného tuhého paliva. Konkrétně se tedy používá tzv. hrubý rozbor paliva, tj. obsah vody, popela, prchavé hořlaviny a výhřevnost (popř. spalné teplo), a potom elementární analýza, která určuje koncentrace jednotlivých prvků v palivu. Stanovují se stejné prvky jako u tuhých paliv, tj. uhlík, vodík, dusík a síra. Z hlediska možných korozních účinků se rovněž stanovuje obsah chloru a fluoru. Pelety z biomasy (rostlinné biomasy obecně) se svými vlastnostmi odchyľují od fosilních tuhých paliv, zejména uhlí, v několika směrech. Při porovnání s uhlím mají pelety z rostlinné biomasy obvykle nižší obsah popela a vyšší obsah prchavé hořlaviny, někdy až dvojnásobně. Vlhkost paliva nelze takto jednoduše srovnávat, neboť se u biomasy obecně může pohybovat ve velkém rozmezí. Pokud hovoříme o peletách, zde se obsah vody nejčastěji pohybuje ve rozmezí 5 až 20 %. Vyšší obsah vody pelety nemají z toho důvodu, že velká část vlhkosti je z paliva odstraněna během lisování, a rovněž pelety s vyšším obsahem vody mají nevhodné mechanické vlastnosti. Výhřevnost pelet z biomasy se v závislosti především na vlhkosti pohybuje v rozmezí 13 až 17 MJ/kg. Výhřevnost vztážená na hořlavinu paliva je u většiny biopaliv až na výjimky v rozmezí 16 až 18 MJ/kg. V tab. 3 jsou tyto zmíněné skutečnosti doloženy na příkladech některých druhů pelet, které byly analyzovány v naší laboratoři. Jednotlivé druhy pelet zahrnují dřevo, energetické rostliny i produkty ze zemědělství, tj. výběr paliv pokrývá nejrozšířenější skupiny rostlinných materiálů pro výrobu pelet.

Prvkový rozbor hořlaviny pelet uvedených v tab. 4 ukazuje, že nezávisle na druhu nebo původu materiálu pelet je vždy téměř shodný obsah uhlíku, vodíku a kyslíku v hořlavině paliva. Tato skutečnost je předurčena hlavními stavebními složkami biomasy, kterými jsou celulóza, hemicelulóza a lignin. Celulóza a hemicelulóza jsou chemické sloučeniny na bázi polysacharidů, které mají zastoupení uhlíku, vodíku a kyslíku přibližně ve stále stejném

Tab. 3 Základní parametry některých pelet z biomasy [6]

Palivo	A [%]	W [%]	V ^{daf} [%]	Q _i [kJ.kg ⁻¹]	Q _i ^{daf} [kJ.kg ⁻¹]
dřevo	1,49	7,79	81,9	16 505	18 404
šfovík	4,95	9,32	80,3	15 951	18 872
vojtěška	7,13	8,09	79,4	15 619	18 657
šfovík + chrastice 1:1	4,99	9,20	79,2	15 214	17 993
obilní zbytky – žito	3,59	9,06	78,4	15 525	18 032
odpad z čištění obilí	6,15	10,47	85,2	14 558	17 767
šfovík + piliny 1:1	2,90	7,87	77,0	14 729	16 723
seno	9,01	9,48	80,0	14 097	17 580
h.uhlí (ořech 2, Sokolov)	10,3	39,5	51,5	14 000	29 800

Tab. 4 Prvkový rozbor hořlaviny pelet [hm. %]; obsah S, Cl a F [hm. %]. [6]

Palivo	C ^{daf}	H ^{daf}	O ^{daf}	N ^{daf}	S	Cl	F
dřevo	50,96	6,93	41,75	0,26	0,03	0,006	0,040
šťovík	50,62	7,08	41,06	1,10	0,10	0,030	—
vojtěška	51,16	7,11	37,90	3,47	0,20	0,140	—
šťovík + chrastice 1:1	50,44	6,86	41,79	0,51	0,10	0,140	0,110
obilní zbytky – žito	48,48	7,24	41,53	2,35	0,33	0,060	—
odpad z čištění obilí	50,65	7,89	36,27	3,69	0,29	0,270	0,740
šťovík + piliny 1:1	50,54	7,05	41,81	0,27	0,08	0,100	0,120
seno	50,55	7,56	38,81	2,00	0,18	0,147	0,600

poměru. Protože tyto látky obvykle tvoří zhruba 75 až 90 % hmotnosti biomasy, je zastoupení těchto tří prvků v hořlavině jakéhokoliv biopaliva vždy podobné.

Dusík v biomase je především součástí bílkovin, které jsou nedílnou součástí živých organismů. Jeho koncentrace závisí na druhu rostliny a lokalitě, ze které rostlina pochází, a rovněž i na způsobu ošetřování a hnojení u zemědělských plodin. Obilniny jako zemědělské produkty obvykle vykazují nejvyšší koncentrace dusíku v porovnání s jinými druhy biopaliva. V průběhu vegetace rostliny dochází ke snižování koncentrace dusíku vzhledem k nárůstu podílu pletiv s nižším obsahem dusíku [9], proto obvykle nejnižší obsah dusíku nacházíme ve dřevě. Koncentrace dusíku v hořlavině je důležitá především při navrhování spalovacích zařízení na biopaliva, protože významně ovlivňuje emise oxidů dusíku, které zejména u nových zdrojů na biomasu podléhají relativně přísným emisním limitům. Síra je v biopalivech zastoupena v minimálních koncentracích, obvykle jako součást popelovin, spalitelnou síru (produkující emise SO₂) v biopalivech zde diskutovaných lze nalézt většinou ve velmi nízkých koncentracích, případně se spalitelná síra v biopalivech nevyskytuje vůbec. V tab. 4 jsou uvedeny hodnoty celkového obsahu síry, tj. tato hodnota zahrnuje jak spalitelnou, tak i nespalitelnou síru. Nízký obsah spalitelné síry je obecně jednou z velkých předností biomasy jako paliva s nulovými nebo jen minimálními emisemi SO₂.

Popeloviny v peletách z biomasy

Vedle hlavních prvků zmíněných v tab. 4 obsahují rostlinné materiály řadu dalších prvků, které z palivového hlediska zařazujeme mezi popeloviny. Jde o biogenní prvky, které rostlina potřebuje pro svůj růst, a proto je v biopalivu nalézáme v různých koncentracích. Podíl v zastoupení jednotlivých prvků má velký význam v případě přímého spalování pelet, kdy může být výrazně ovlivněna termická stabilita popelovin. Některé prvky snižují teploty tavitelnosti popelovin (fungují jako tavidla) a způsobují velké problémy při vlastním spalovacím procesu. Jedná se o zapékání popelovin na roštu nebo zalepování teplosměnných ploch, při vyšších teplotách pak i vysokoteplotní korozi. Mezi tyto prvky patří fosfor nebo draslík, které se ve vyšších koncentracích objevují hlavně u obilovin nebo v řepkové slámě.



Obr. 2 Fotografie spalovací komory se spečeným popelem

Proto obvykle pelety vyrobené z těchto surovin a rovněž i z některých speciálně pěstovaných energetických rostlin mají v porovnání s dřevní biomasou nižší teploty tavitelnosti popelovin. Toto je doloženo v tabulce 5 na příkladech stejných druhů pelet uvedených výše.

V tab. 5 byly u některých druhů pelet zjištěny extrémně nízké hodnoty tavitelnosti popela, kte-

Tab. 5 Teploty tavitelnosti popelovin vybraných pelet z biomasy

Palivo	Teplota měknutí [°C]	Teplota tání [°C]
dřevo	> 1500	> 1500
šťovík	1255	1280
vojtěška	1500	> 1500
šťovík + chrastice 1:1	860	905
obilní zbytky – žito	1120	1135
odpad z čištění obilí	1080	1140
šťovík + piliny 1:1	875	920
seno	1080	1170

ré se pohybovaly okolo 900 °C, zatímco při spalování biomasy teploty ve spalovací komoře dosahují až 1100 °C (adiabatická teplota plamene dřevěných pelet při hodnotě součinitele přebytku spalovacího vzduchu 1,8 je přibližně 1 200 °C). Paliva s nízkou teplotou tavitelnosti popela vytvářejí na roštu kotle pevnou sklovitou hmotu a tím prakticky znemožňují pokračování spalovacího procesu. Protože je nezbytné u těchto paliv řídit teplotu ve spalovací komoře, nejsou pelety z těchto materiálů příliš vhodné pro použití v malých ohništích a mohou způsobovat zbytečné problémy. Fotografie spečeného popela ze spalování pelet ze směsných pelet šťovíku uteuša a chrastice rákosovitě (hmotnostní poměr 1 : 1) je na obr. 2.

PROBLEMATIKA EMISÍ PERSISTENTNÍCH ORGANICKÝCH LÁTEK PŘI SPALOVÁNÍ

V poslední době došlo k rozšíření povědomí o emisích tzv. „dioxinů“ při spalování biomasy mezi odbornou i laickou veřejnost, především v souvislosti s jejich předpokládanou vysokou toxicitou, a to navzdory faktu, že v případě spalovacích procesů se jedná o koncentrace řádově jednotek ng v 1 m³ spalin. Bohužel, v této oblasti se mezi veřejnost (a to i odbornou) rozšířila řada nepřesných informací, které vznikly nepříliš šťastným způsobem publikování výsledků provedeného výzkumu v této oblasti [7] a rovněž i nesprávnou interpretací jiných publikovaných výsledků [30]. To mělo za následek mimo jiné i zamítnutí stavby tepelného zdroje využívajícího biomasu ze strany dotčené obce s poukázáním právě na „jedovaté“ emise dioxinů.

Mezi persistentní organické látky (angl. zkr. POP – persistent organic pollutants) je zařazeno několik sloučenin, popř. jejich směsí, jejichž výroba, používání a uvolňování do životního prostředí je z důvodu jejich velmi nepříznivých toxikologických vlastností zakázána. Nejčastější použití těchto látek představují herbicidy, fungicidy, hydraulické kapaliny nebo chladiwa transformátorů. Typickým příkladem je např. DDT (herbicid) nebo PCB (transformátorové oleje). Jednou ze skupin látek zařazených mezi POP jsou i zmíněné „dioxiny“, nebo-li skupina sloučenin polychlorovaných dibenzodioxinů a polychlorovaných dibenzofuranů, zkráceně PCDD/F.

Především je důležité zmínit, že se ve všech případech POP, včetně „dioxinů“, jedná o produkty chemické syntézy (popř. její vedlejší produkty) a nikoliv o produkty spalovacího procesu. Jsou to látky, které nejsou stabilní za vysokých teplot a oxidačních podmínek, tj. typicky v podmínkách spalovacího procesu. Výjimku ale může tvořit právě skupina PCDD/F, které za určitých velmi specifických podmínek mohou vzniknout jako produkt neúplné oxidace a může dojít k tomu, že během spalovacího procesu již nejsou rozloženy. Pro porozumění této problematice je důležité zmínit možné způsoby vzniku těchto látek při spalovacím procesu. Dosud známé a z větší části prostudované procesy jsou přehledně shrnuty v tab. 6.

Jiné možné způsoby vzniku, než které jsou vyjmenovány v tabulce 6, zatím nejsou známy, nebo nejsou dostatečně prozkoumány natolik, aby

Tab. 6 Možné způsoby vzniku PCDD/F

	Vznik z prekurzoru	De novo syntéza	Pyrosyntéza
Fyzikálně-chemická podstata procesu	Katalytické heterogenní reakce na povrchu tuhých částic (např. popílek)	Katalytické heterogenní reakce na povrchu tuhých částic (např. popílek)	Homogenní nekatalyzované reakce v plynné fázi
Podíl procesu na produkci PCDD/F při spalování	cca 60 %	cca 35 %	cca 5%
Popis výchozích látek	Prekurzory = látky, z nichž relativně jednoduchým reakčním mechanismem může dioxin vzniknout	Strukturně úplně odlišné od molekuly PCDD/F	Chlorované lineární uhlovodíky v palivu
Příklad výchozích látek	Chlorbenzen, toluen, difenyleter	Vysokomolekulární sloučeniny v koksovém zbytku při spalování	Dichlormetan
Nezbytné podmínky pro vznik PCDD/F	Přítomnost prekurzoru, teplota 400 až 700 °C, přítomnost katalyzátoru (Cu, Ni, Pd), přítomnost částic s porézní strukturou	Teplota 250 až 450 °C, přítomnost porézních částic, přítomnost uhlíkaté struktury a aktivním povrchem, přítomnost katalyzátoru (Cu, Ni, Pd)	Teplota 600 až 700 °C, přítomnost chlorovaných uhlovodíkových radikálů

mohly být zde prezentovány. Z reakčních podmínek pro vznik PCDD/F, vyjmenovaných v tab. 6, plyne jedna zcela zásadní skutečnost, že podmínky vzniku PCDD/F jsou velmi omezené a jejich splnění při spalovacím procesu je dosti obtížné.

Při vzniku PCDD/F z prekurzorů je nezbytný předpoklad přítomnosti látky v palivu, která jako prekurzor může sloužit. Příklady prekurzorů uvedené v tab. 6 jsou typicky složkami konzervačních prostředků na dřevo, herbicidů, nebo součástí některých nátěrových hmot. Pokud tyto látky v palivu nebudou přítomny, vznik PCDD/F touto cestou není možný, viz rovněž omezení energetické biomasy v platné vyhlášce 352/2002 Sb. Dalším způsobem zamezení vzniku PCDD/F touto cestou je nepřítomnost kovu-katalyzátoru v palivu, bez kterého reakce nezbytné pro vznik PCDD/F nemohou proběhnout. Nejsilnějším katalyzátorem je měď, v omezené míře pak železo a některé těžké kovy.

Při vzniku PCDD/F cestou de novo syntézy je opět nezbytný předpoklad katalyzátoru, navíc je tato cesta silně omezena teplotním rozmezím, ve kterém nedojde k rozkladu jinak nestabilních meziproductů. Zde rovněž hraje důležitou roli přítomnost vysokomolekulárních uhlovodíků, které slouží jako zdroj uhlíku pro tvorbu PCDD/F struktur. Ty jsou přítomny především ve formě mechanického nedopalu jako nespálený koksový zbytek. Další omezující podmínkou je přítomnost chloru, neboť koksový zbytek chlor obvykle neobsahuje. Je tedy zřejmé, že zamezení tvorby PCDD/F touto cestou je možné především dokonalým spálením paliva a nepřítomností katalytických kovů stejně jako v předchozím případě.

Vznik PCDD/F pyrosyntézou je nejméně pravděpodobný a je velmi závislý na teplotě a přítomnosti vhodných lineárních chlorovaných uhlovodíků v palivu. Zde opět platí, že takové látky do biopaliva nepatří a pokud přítomny nebudou, PCDD/F touto cestou vzniknout nemůže [10 až 26].

Obecné zásady pro zamezení tvorby PCDD/F jsou tedy především nepřítomnost katalytických kovů a případných prekurzorů v palivu a dokonalé spálení paliva. Proto je důležité co nejlepší míchání paliva se vzduchem, používání kvalitního paliva s dostatečnou výhřevností a dodržování dostatečně vysokých spalovacích teplot. Z výše uvedeného je zřejmé, že nejvíce problematickou záležitostí je spalování komunálního odpadu, kde jsou podmínky pro vznik PCDD/F, na rozdíl od běžných provozů spalující čistou biomasu, snadněji splněny. Jedná se o kombinaci nekvalitního paliva s nízkou výhřevností, vysokou vlhkostí a obsahem popela, a vyšším obsahem možných prekurzorů i katalytických kovů. Z tohoto důvodu jsou spalovny odpadu vybaveny mimo jiné i speciálními filtry pro záchyt PCDD/F. Zde je také důvod, proč v legislativě existuje emisní limit pro PCDD/F pouze pro spalovny odpadů, a nikoliv pro běžné spalování čisté biomasy. Tento limit je stanoven na 0,1 ng.m⁻³ TEQ¹⁾ při normálních podmínkách a 11 % O₂ ve spalínách.

¹⁾ Toxicity Equivalent – koncentrace škodlivých látek se přepočítává s použitím ekvivalentů toxicity na nejtoxičtější 2, 3, 7, 8 TCDD (tetrachlor dibenzo-p-dioxin).

Pokud se hovoří o emisích PCDD/F při spalování biomasy, je nutné vždy uvést, za jakých podmínek byly emise naměřeny. Toto je typický příklad publikace [7], kde autoři nespojili zjištěné koncentrace PCDD/F s dalšími měřeními údaji, které ukazují na kvalitu spalovacího procesu, jako jsou koncentrace CO, O₂ a uhlovodíků ve spalínách, hodnota mechanického nedopalu, a rovněž s údaji o kvalitě a vhodnosti paliva pro dané zařízení. Pokud by tak bylo učiněno, bylo by ihned zřejmé, že u vzorku, který vykázal nejhorší výsledek v emisích PCDD/F, bylo použito nejméně kvalitní palivo v zařízení, pro které nebylo určeno, že spalování bylo velmi problematické s vysokými emisemi CO a uhlovodíků při velmi vysoké koncentraci O₂. To vše ukazuje na nedokonalý průběh spalování při nízkých teplotách, čímž byly lépe splněny podmínky pro vznik PCDD/F. Odpovídají tomu i vyšší zjištěné koncentrace PCDD/F, které byly navíc porovnány s již zmíněným emisním limitem pro spalovny odpadu coby referenční hodnotou. Byť se jedná o jediný platný emisní limit pro PCDD/F v české legislativě, není možné postavit do jedné roviny malý kotol (popř. manuální topeniště) na biomasu se spalovnou odpadu, která je vybavena aktivním čištěním spalín. Tato problematika byla rovněž podrobně diskutována v [27].

PELETY Z BIOMASY A EMISE PCDD/F

Především je nutné zmínit, že každé biopalivo obsahuje biogenní prvky, které jsou nezbytné pro růst rostliny. Mezi ně patří i některé zmíněné kovy, které mohou působit jako katalyzátor při tvorbě PCDD/F, např. železo. Proto již z principu nelze úplně vyloučit vznik PCDD/F při spalování těchto alternativních pelet (i jiné fytohmoty), ale lze mu účinně zamezit, a to zejména dodržováním několika základních pravidel. Materiály použité pro výrobu pelet nesmí obsahovat látky, které mohou sloužit jako prekurzory pro vznik PCDD/F, např. halogenované aromatické uhlovodíky. Toto je vymezeno i v platné vyhlášce 352/2002 Sb. Biomasa by rovněž měla obsahovat co nejnižší množství chloru. Přestože nebyla dosud prokázána žádná důvěryhodná korelace mezi obsahem chloru v palivu, a emisemi PCDD/F, byly pozorovány s vyšším obsahem chloru v palivu vyšší emise PCDD/F. Nejdůležitější je ale vést spalovací proces tak, aby byly malé ztráty mechanickým nedopalem, docházelo k dostatečnému promíchání paliva se vzduchem a doba zdržení v pásmech vysokých teplot byla dostatečně dlouhá – literatura uvádí alespoň 2 s v pásmu 1000 °C. Obecně lze říci, že dioxinové struktury se rozkládají při teplotách nad 900 °C v oxidačním prostředí. S tím úzce souvisí další kvalitativní požadavky na palivo (např. výhřevnost, vlhkost), i na spalovací zařízení, které musí být danému druhu paliva přizpůsobeno.

ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že tzv. alternativní biopaliva, vyrobená z odpadních zemědělských materiálů a produktů i z energetických plodin jsou plnohodnotnou alternativou k tradičním dřevním materiálům, které v oblasti

energetického využití biomasy v současnosti dominují. Prezentované výsledky statistického šetření navíc ukazují stále stoupající trend využití biopaliv a je proto důležité mít k dispozici další, v současnosti málo využitá, zdroje biomasy. Vlastnosti těchto alternativních paliv se od dřevních produktů příliš neliší. Výrazné rozdíly lze pozorovat pouze u prvkového složení popelovin, které ale významným způsobem ovlivňuje průběh spalování a mnohdy jsou limitujícím faktorem při přímém energetickém využití těchto paliv. Z hlediska diskutovaných emisí tzv. dioxinů je především důležité dodržovat kvalitu materiálů, ze kterých biopaliva pocházejí, především se zaměřením na obsah nepřipustných syntetických látek, dále pak standardní kvalitativní ukazatele, jako jsou vlhkost, výhřevnost nebo prvkové složení. Důležité je rovněž používat paliva v zařízeních k tomu určených a dodržovat základní pravidla vedení spalovacího procesu s vysokou účinností.

Použité zdroje:

- [1] Jandačka, J., Malcho, M., Fedorová, I. Environmentální aspekty malokapacitních zdrojů tepla na biopalivo. *Topenářství, instalace* 2007, č. 8, s. 32–34.
- [2] Lyčka, Z. Praktické zkušenosti se spalováním alternativních pelet. In: *Zemědělská technika a biomasa* 2006, Praha, 2006, s. 97–99. ISBN 80-86884-15-5.
- [3] Internetový odkaz: <http://www.verner.cz>
- [4] Buřka, A., Rosický, D. *Obnovitelné zdroje energie v roce 2005 – výsledky statistického zjišťování*. Praha: MPO ČR, 2006
- [5] Buřka, A., Rosický, D. *Obnovitelné zdroje energie v roce 2006 – výsledky statistického zjišťování*. Praha: MPO ČR, 2007
- [6] Hrdlička, J. *Combustion of biomass in small scale devices*. Praha: VŠCHT, 2007
- [7] Koutský, M. a kol.: *Spalování biomasy-složení paliva a vznikajících emisí*. Praha: Ústav energetiky VŠCHT, 2000
- [8] Hrdlička, J., Hrdlička, F., Verner, R., Hejdrová, J. Spalování speciálních energetických rostlin. In: *Sborník přednášek mezinárodní konference Chemie energetických oběhů* 6, Praha, 2006
- [9] Kocourková, D. *Využití vybraných druhů trav pro přímé spalování*. Praha: ČZU, 2006
- [10] McKay, G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal* 2002, č. 86, s. 343–368.
- [11] Konnov, A.A. et al. Dioxin levels in wood combustion—a review. *Biomass and Bioenergy* 2004, P. 26, s. 115-145.
- [12] Chagger, H.K. et al. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Applied Energy* 1998, P. 60, s. 101–114.
- [13] Taylor, P.H., Lenoir, D. Chloroaromatic formation in incineration processes. *The Science of the Total Environment* 2001, P. 269 s. 1–24.
- [14] Addink, R., Ollie, K. *Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems*. Amsterdam Research Institute for Substances in Ecosystems, University of Amsterdam, 2003
- [15] Huang, H., Buekens, A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere* 1995, P. 9, s. 4099–4117.
- [16] Blumenstock, M. et al. Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant. *Chemosphere* 2000, P. 40, s. 987–993.
- [17] Grabic, R. et al. Effect of reaction time on PCDD and PCDF formation by de novo synthetic reactions under oxygen deficient and rich atmosphere. *Chemosphere* 2002, č. 49, s. 691–696.
- [18] Stieglitz, L. et al. The role of particulate carbon in the de-novo synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and-furans in fly-ash. *Chemosphere* 1990, č. 20, s. 1953–1958.
- [19] Stieglitz, L. et al. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 1989, č. 18, s. 1219–1226.
- [20] Pekárek, V. et al. Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt. *Chemosphere* 2001, č. 43, s. 777–782.
- [21] Babushok, V.I., Tsang, W. Gas-phase mechanism for dioxin formation. *Chemosphere* 2003, č. 51, s. 1023–1029.
- [22] Ryu, J.-Y. et al. Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin vapor by copper (II) chloride. *Chemosphere* 2003, č. 51, s. 1031–1039.
- [24] Desain, J.D., Taatjes, C.A. Infrared Laser Absorption Measurements of the Kinetics of Propargyl Radical Self-Reaction and the 193 nm Photolysis of Propyne. *Journal of Physical Chemistry A* 2003, P.107, s. 4843–4850.
- [25] Rusonik, I. et al. Cu(I)(2,5,8,11-tetramethyl-2,5,8,11-tetraazadodecane) as a catalyst for Ullmann's reaction. *Dalton transactions* 2003, č. 10, s. 2024–2028.
- [26] Hassan, J. et al. Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. *Chemical Reviews* 2002, P. 102, s. 1359–1469.
- [27] Hrdlička, F., Vošta, J. Biomasa a dioxiny (PCDD, PCDF). *Energetika* 2003, č. 9, s. 310–311.
- [28] Sběrka zákonů České republiky, vyhláška 352/2002 Sb.
- [29] Sběrka zákonů České republiky, vyhláška 357/2002 Sb.
- [30] Hrdlička, F., Hrdlička, J. Spalování biomasy – obnovitelné zdroje energie. *Vytápění, větrání, instalace* 2006, č. 4, s. 169–175.
- [31] Internetový odkaz: www.bionorm2.eu ■