

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Fakulta lesnická
a dřevařská**

**Vliv výrobních parametrů na výrobu a vlastnosti pelet
z ligninu**

Diplomová práce

Bc. Vojtěch Podzimek

Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.

2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Vojtěch Podzimek

Dřevařské inženýrství

Název práce

Vliv výrobních parametrů na výrobu a vlastnosti pelet z ligninu

Název anglicky

Influence of production parameters on production and properties of lignin pellets

Cíle práce

Cílem práce je stanovení vlivu výrobních parametrů peletování ligninu na vlastnosti pelet z ligninu. Hodnocenými faktory budou jak parametry procesu peletování, tak materiálové parametry ligninu.

Metodika

Diplomová práce je řešena ve spolupráci se zahraniční firmou Mondi.

Student formuluje teoretická východiska na základě studia odborné literatury a komparace výsledků jednotlivých autorů.

Pro výrobu pelet je využit alkalický lignin, který vzniká při rozvláknění dřeva a výrobě dřeva alkalickým způsobem.

Během řešení diplomové práce budou voleny různé parametry peletování a různé varianty ligninu. Parametry peletování budou nastaveny na základě literární rešerše, informací z firmy Mondi a průběžných výsledků.

Harmonogram práce:

květen – říjen 2021: literární rešerše

září – říjen 2021: návrh metodiky

říjen – prosinec 2021: experimentální část

prosinec 2021 – březen 2022: vyhodnocení výsledků a sepsání práce

duben 2022: odevzdání závěrečné práce

Doporučený rozsah práce

60 – 80 stran

Klíčová slova

biomasa, dřevo, materiálové využití, výroba papíru

Doporučené zdroje informací

- BERGHEL, Jonas, et al. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. *Fuel processing technology*, 2013, 112: 64-69.
- BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2010, 44.9: 353.
- FARAVELLI, Tiziano, et al. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and bioenergy*, 2010, 34.3: 290-301.
- FRODESON, Stefan; HENRIKSSON, Gunnar; BERGHEL, Jonas. Pelletizing pure biomass substances to investigate the mechanical properties and bonding mechanisms. *BioResources*, 2018, 13.1: 1202-1222.
- NIELSEN, Niels Peter K., et al. Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. *Wood and Fiber Science*, 2009, 41.4: 414-425.
- Obernberger, I., & Thek, G. (2010). *The Pellet Handbook – the production and thermal utilisation of biomass pellets*. (1 ed.) London, UK: Earthscan Ltd.
- PUIG-ARNAVAT, Maria, et al. From a single pellet press to a bench scale pellet mill—Pelletizing six different biomass feedstocks. *Fuel processing technology*, 2016, 142: 27-33.
- STELTE, Wolfgang, et al. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel*, 2011, 90.11: 3285-3290.
-

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 3. 5. 2021

Ing. Radek Rinn

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 15. 2. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 28. 03. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Vliv výrobních parametrů na výrobu a vlastnosti pelet z ligninu" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 30.3.2023

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu práce Ing. et Ing. Štěpánu Hýskovi, Ph.D. za udělenou příležitost zpracování této diplomové práce, plodné konzultace a odborné vedení při zpracování. Dále bych rád poděkoval konzultantce Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za možnost využití její expertizy a za její cenné rady. Nakonec bych rád poděkoval své rodině za neskonalou podporu při studiích, zejména své ženě Veronice za pomoc s korekturami a zajištění skvělého zázemí.

Vliv výrobních parametrů na výrobu a vlastnosti pelet z ligninu

Abstrakt

Diplomová práce se zabývala problematikou tvorby pelet z ligninu, vyráběného z černého louhu při procesu výroby sulfátové buničiny, a jeho následnou precipitací za použití H_2SO_4 . Řešeny byly jak parametry výroby, tak následné testování vyrobených pelet.

V teoretické části práce byly zkoumány výrobní procesy peletizace, složení a vlastnosti vstupní suroviny a její získávání v rámci papírenského průmyslu.

V rámci metodického postupu byly nejprve stanoveny výrobní parametry pro výrobu pelet. Toho bylo dosaženo za pomoci literárních zdrojů a provedením předběžných experimentů pro eliminaci faktorů, které na výrobu neměly zásadnější vliv. Pro výrobu bylo použito tlaku 100 MPa, rychlosti lisování 20 mm/min, teploty matrice 22 °C a 100 °C. Absolutní vlhkost ligninu byla 4 % a 8 %. U vytvořených pelet byla následně testována mechanická odolnost při dopravě, rozpustnost v H_2O a NaOH a byla zjištěna jejich hustota.

Z výsledků práce vyplývá, že je možné vytvoření pelet za použití těchto parametrů. Pelety disponovaly různou mírou plastifikace a poměrně značnou variabilitou v rámci jejich délky. Mechanická odolnost pelet se pohybovala v rozmezí 52-70 %. Rozpustnost pelet v H_2O byla v rozmezí 8-15 %, v NaOH kolem 99,9 %. Hustota byla naměřena v rozmezí 957 až 1248 kg/m³.

Výsledky byly diskutovány a byly navrženy postupy pro zlepšení výroby pelet. Zároveň vznikl metodický list, který je k dispozici v příloze této práce.

Klíčová slova: biomasa, dřevo, materiálové využití, výroba papíru

Influence of Production Parameters on Production and Properties of Lignin Pellets

Abstract

This diploma thesis dealt with the issue of creating pellets out of lignin powder obtained from black liquor which has been acquired during kraft pulping process and afterwards precipitated using H_2SO_4 . Both production parameters and subsequent pellet testing were examined.

In theoretical part of the thesis, pelletization processes, structure and properties of raw materials and its acquisition during papermaking processes were examined.

In methodical procedure, pellet production parameters were established. This has been achieved using theoretical knowledge followed by preliminary experiments. This method eliminated pelleting factors that did not have essential influence on pellet performance. Pressure of 100 MPa, pelleting speed of 20 mm/min and matrice temperature of 22 and 100 °C was used as pelletization parameters. As material parameter moisture content of 4 and 8 % was set. Pellets produced by using this method were tested for mechanical durability during transport, solubility in NaOH and H_2O . Also, their density was measured.

Results of the work show that pellets from lignin powder can be produced by using those parameters. The variability of lignin glass transition degree within pellet and variability in pellets length was observed. Pellet durability was measured in range of 52 to 70 %. Solubility of pellets in H_2O was ranging between 8 to 15 %, and in NaOH it was measured around 99,9 %. Density of pellets was ranging between 957 to 1248 kg/m³.

Results were discussed and possible procedures for enhancement of pellet production were proposed. Also, methodical sheet was created and it is available as an appendix to this thesis.

Keywords: biomass, wood, material utilization, paper production

Obsah

1	Úvod	10
2	Cíl práce	11
3	Literární řešerše.....	12
3.1	Technologie výroby pelet	12
3.1.1	Peletizace	13
3.1.2	Peletovací lisy	16
3.1.3	Pelety	21
3.2	Vstupní suroviny	26
3.2.1	Dřevo	26
3.2.2	Celulóza.....	27
3.2.3	Lignin	28
3.3	Sulfátový proces výroby.....	34
3.3.1	Výroba buničiny.....	34
3.3.2	Regenerace chemikálií	37
4	Metodika	42
4.1	Precipitace ligninu z černého louhu.....	42
4.2	Parametry pro výrobu pelet.....	45
4.2.1	Tlak	45
4.2.2	Rychlost lisování.....	46
4.2.3	Teplota.....	46
4.2.4	Vlhkost materiálu.....	47
4.2.5	Velikost frakce.....	47
4.3	Výroba pelet	49
4.4	Hustota.....	52
4.5	Rozpustnost pelet	53
4.6	Mechanická odolnost při dopravě	54
4.7	Statistické zpracování dat.....	56
5	Výsledky	57
5.1	Optimalizace výroby pelet	57
5.1.1	Varianta A.....	58
5.1.2	Varianta B.....	58
5.1.3	Varianta C.....	59
5.1.4	Varianta D.....	60
5.1.5	Porovnání všech variant	61
5.2	Mechanická odolnost.....	63
5.3	Rozpustnost	65
5.4	Hustota.....	67

6	Diskuze	68
6.1	Optimalizace výroby pelet	68
6.2	Mechanická odolnost.....	71
6.3	Rozpustnost	72
6.4	Hustota.....	74
7	Závěr	75
8	Literatura.....	76
9	Seznam použitých zkratk a symbolů	83
10	Samostatné přílohy	85

1 Úvod

Lignin je hned po celulóze nejrozšířenějším přírodním polymerem, tvořícím přibližně 30 % organického uhlíku v biosféře. V cévnatých rostlinách působí lignin jako důležitá složka buněčné stěny zajišťující její pevnost a hydrofobní vlastnosti. Ve dřevě je pak obsažen v rozmezí 15-40 % v závislosti na jeho druhu (Abhilash a Thomas 2017; Whittaker a Shield 2017; Boyce et al. 2004).

V rámci výrobního sektoru hraje lignin značnou úlohu v papírenském průmyslu. Zvláště při výrobě buničiny je ovšem považován za vedlejší, či dokonce odpadní produkt a z procesu výroby vystupuje coby součást černého louhu.

Globálně se za rok vyprodukuje 1,3 bilionu tun slabého černého výluhu, z toho 200 tun černého louhu je spáleno v regeneračním kotli, aby bylo regenerováno 50 milionů tun chemikálií a vyprodukováno 700 milionů tun vysokotlaké páry k dodatečné výrobě elektřiny. V rámci papírenského průmyslu se jedná o značnou pomoc. Díky těmto procesům je možné zásadně snižovat náklady na výrobu buničiny, ale v době 21. století, kdy je na trhu kladen důraz na udržitelnou ekonomiku, je třeba nacházet nové způsoby využití materiálů (Tran a Vakkilainen 2007).

Kombinace změny ve smýšlení lidí s velkým potenciálem využití ligninu vede k tomu, že se touto problematikou zabývají už i velké nadnárodní firmy jako Mondi či StoraEnso. Krom využití pro energetické účely je ligninu užíváno pro tvorbu uhlíkových vláken a uhlíkových baterií, jako přísady do fenolformaldehydových lepidel či jako pojiva v rámci krmných pelet.

Jeho získávání z černého louhu je možné provádět procesem precipitace za použití různých kyselin. Nejčastější a nejlépe dostupnou je kyselina sírová. Výsledkem je produkt ve formě žlutého až tmavě hnědého prášku.

Problém s jeho praktickým využitím pak může nastat v jeho přepravě, což má za následek značnou škálu negativních dopadů jako ztráta materiálu, nízká efektivita dopravy, problém s manipulací či zdravotní rizika při vdechování (Laukkanen 2022; Stelte et al. 2012).

Vzhledem ke specifickým vlastnostem ligninu by tento problém mohl být eliminován pomocí jeho zhuštění do formy pelet. V průmyslu se jedná o rychlý a efektivní proces zhušťování značné škály biomateriálů. Vzhledem k tomu, že lignin v tomto procesu hraje roli spojovacího faktoru, mělo by být možné do jisté míry této transformace dosáhnout.

2 Cíl práce

Cílem práce je stanovení vlivu výrobních parametrů peletování ligninu na vlastnosti pelet z ligninu. Hodnocenými faktory budou jak parametry procesu peletování, tak materiálové parametry ligninu.

Diplomová práce se v praxi zabývá třemi otázkami:

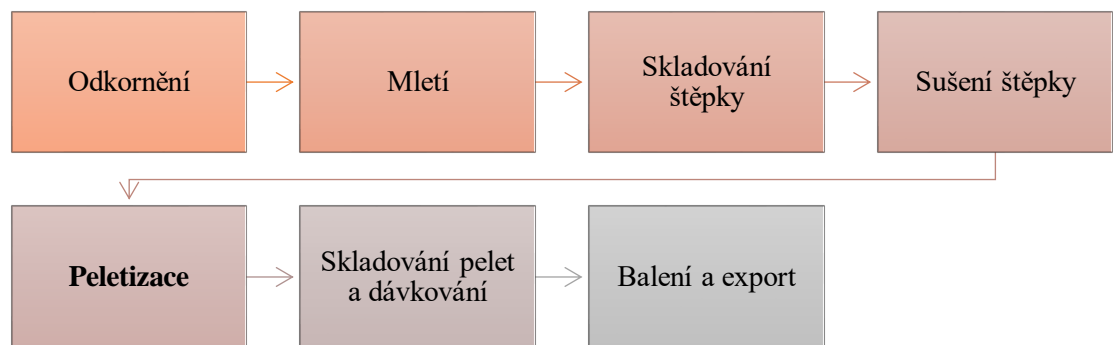
1. Jakým vhodným způsobem by bylo možné vytvořit peletu pouze za použití ligninu coby vstupní suroviny?
2. Pokud je způsob nalezen, je možné lignin umět efektivně přepravovat ve formě pelet bez rozpadu na původní frakci?
3. Je možné ligninovou peletu znovu rozpustit, aby bylo možné lignin znovu použít jako vstupní surovinu do dalších výrobních procesů?

3 Literární rešerše

3.1 Technologie výroby pelet

Moderní průmyslové továrny pro výrobu pelet jsou schopny vyprodukovat mezi 30 000 až 500 000 tunami ročně. Tyto továrny obvykle sestávají z jednotlivých výrobních linek o přibližných kapacitách 100 000 - 200 000 tun/rok. Jednotlivá zařízení linky ve výrobním procesu pak spolu fungují paralelně. Mohou být rozděleny do dvou skupin: Buď se jedná o tzv. centrální zařízení, která jsou využita společně příslušnými linkami, nebo o decentralizovaná zařízení, která jsou dostupná nezávisle na příslušných linkách (Thrän et al. 2017; Döring a Renouard 2013).

Základní procesy linek na výrobu pelet jsou popsány na následujícím schématu.



Obrázek 1 Základní fáze procesu výroby pelet (Laloon et al 2022), upraveno autorem

Vzhledem k faktu, že cíle této práce neuvažují celkovou komplexnost výrobních továren, bude následující kapitola zaměřena pouze na proces peletizace.

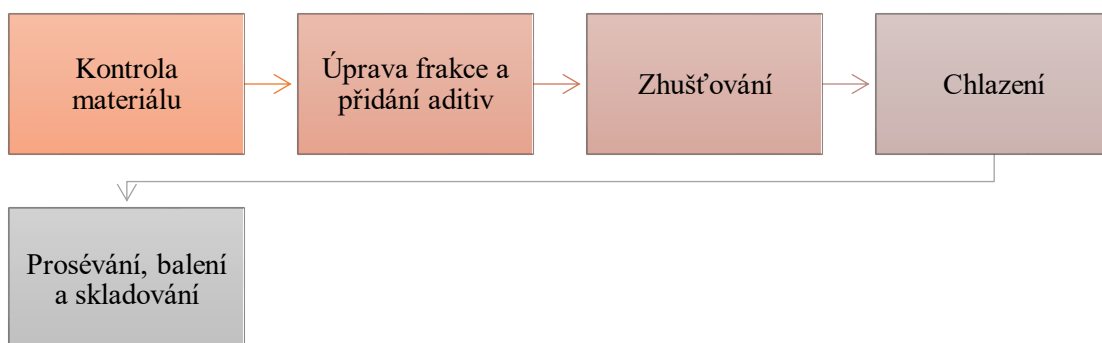
3.1.1 Peletizace

Peletizace je proces mající kořeny v potravinářském průmyslu, který je však hojně využíván v oblastech biopaliv a v dřevozpracujícím či kovozapracujícím průmyslu. V principu se jedná o proces zhušťování termoplastických materiálu, většinou do podoby malých cylindrických válečků (Drobny 2014; Križan a Matuš 2012). Tento proces je ovlivňován řadou faktorů, které jsou popsány v následující tabulce:

Tabulka 1 Faktory ovlivňující proces lisování (Križan a Matuš 2012)

1. Lisovaný materiál	druh
	velikost frakce
	vlhkost
	teplota
2. Parametry lisování	způsob lisování
	teplota lisovací komory
	tlak v lisovací komoře
	rychlost lisování
	doba výdrže
3. Konstrukční parametry	průměr, délka a tvar lisovací komory
	typ, průměr a tvar lisovacího nástroje
	materiál, opracování (drsnot plochy) a povrchová úprava lisovací komory a nástroje
	protiklad působící na slisovanou zátku
	délka chladicí komory

Peletizace je ve výrobě zařazena po úpravě vstupního materiálu, kterým je v tomto případě dřevní štěpka (Mobini et al. 2013). Následující obrázek ukazuje posloupnost procesu zhušťování materiálu.



Obrázek 2 Fáze procesu zhušťování materiálu (Ochodek a Koloni 2006), upraveno autorem

Kontrola materiálu

Vysušená štěpka o absolutní vlhkosti přibližně 8-12 % určena pro peletování je dopravována pomocí hřeblových dopravníků a korečkových elevátorů do separátorů kovů, které oddělí kovové částice od nekovových. Tento proces je prováděn z důvodu prevence poškození kladivového mlýnu, zamezení možného jiskření a je zařizován zejména pomocí magnetických separátorů (Thek a Obernberger 2010).

Materiál je dále převezen do dávkovací násypky. Tato násypka je důležitá pro zajištění konstantního dávkování materiálu do mlýna a pro prevenci kolísání přísunu materiálu z dopravníku. Na výstí této násypky, nachází se pneumatický filtr, který oddělí dřevní materiál od minerálních materiálů např. kamenů, a opět tak zamezí možnému jiskření. Dále je zde výustní šroub, který dávkuje materiál do kladivového mlýna (Döring a Renouard 2013).

Úprava frakce a přidání aditiv

V mlýnu je materiál drcen na příslušnou frakci pomocí sérií kladiv upevněných na rotující hřídeli. Pro výrobu 6 mm pelet je využíváno 4 mm frakce. Při dosažení požadovaného stupně mletí, drť propadává síty. Tím je udávána velikost frakce. Pro urychlení mlecího procesu je možné využití sacích ventilátorů s indukovaným tahem a filtrem, umístěných na výstupu z mlýnu. Hobliny jsou nasávány ventilátorem a dopraveny do žlabu se šnekovým dopravníkem (Masche et al. 2019).

Hobliny jsou dopraveny do směsné stanice, kde je možné přidat aditiva pro dosažení optimálních výrobních parametrů a vlastností pelet. Stanici představuje horizontálně položený uzavřený dopravník kruhového průřezu obsahující středovou hřídel s přidruženými míchacími lopatkami. Před i za směsnou stanicí jsou umístěna čidla pro měření obsahu vlhkosti. Pokud vlhkost není dostatečná, je možné přidání vody, které je zajištěno pomocí trysek, které mají za úkol dávkovat vodu ideálně v podobě aerosolu (Döring a Renouard 2013).

Po tomto kroku je směs přepravena do dozrávací nádrže, kde jsou ponechány přibližnou dobu deseti minut, aby měla směs možnost se aklimatizovat a stát se co nejvíce homogenní. Pomocí šnekových dopravníků je pak materiál dávkován do směšovače, kde je v případě potřeby ještě možné přidání vody ve formě páry, případně dalších aditiv, kterými mohou být například melasa, škrob, rostlinný olej. Výhodou přidání páry je, že materiál je tímto způsobem předežrán a změkčen bez většího ovlivnění vlhkosti směsi. Přidáním těchto aditiv je možno docílit lepšího promazání směsi za účelem zrychlení produkce a snížení energetické náročnosti, prodloužení životnosti strojních součástí a zvýšení kvality pelet (Döring a Renouard 2013; Tarasov et al. 2013).

Zhušťování

Ze směšovače je materiál již přímo dávkován do peletovacího lisu. Ten sestává z rotující či statické matrice a dvojicí rolen. Materiál je pomocí rotace hnán mezi úzkou mezeru mezi matricí a rolnou, výsledkem čehož je, že materiál musí opustit lis skrze otvory v matrici. Tím dochází k jeho zhutnění a díky kombinaci vznikajících teplot, tlaků a materiálových vlastností dochází k jeho spojení (Stelte et al. 2012).

Výsledkem tohoto procesu je peleta, která je noži umístěnými na konci matrice krácena na délku v rozmezí 5-40 mm dle normy ČSN EN ISO 17225-2. V tuto chvíli se teplota pelet pohybuje v rozmezí 70-95 °C, je stále lehce tvárná a je potřeba ji zchladit. Pro průběžnou kontrolu kvality je za lisem umístěno odběrové místo. Více o peletovacích lisech bude popsáno v kapitole níže (Macko a Mroziński 2018).

Chlazení

Pelety jsou šnekovým dopravníkem dávkovány do protiproudového chladiče, kde je jejich teplota snížena na hodnotu v rozmezí 30 až 40 °C. Peletám se tak zvýší pevnost a stálost. Pro chlazení je využíváno vzduchu z okolí o teplotě přibližně 20 °C, který proudí v chladiči proti směru toku pelet. Tento vzduch také pelety čistí od prachové frakce, která je zachycena filtry ještě před tím, než vzduch opustí chladič. Tato frakce je poté vrácena zpět do procesu výroby (Žurovec et al. 2021).

Prosévání, balení a skladování

Jednou z finálních částí výrobního procesu je prosévání pelet. To je realizováno sítí, která mohou být umístěny přímo pod chladičem. Výstupem by pak měli být tři frakce. Nadměrně dlouhé, standardní a malé frakce. Nadměrně dlouhé jsou lámány na menší frakce, pokud možno tak, aby splňovaly požadavky standardních pelet a bylo dosaženo co nejmenšího podílu pod rozměrných částí. Malé frakce jsou vráceny zpět do procesu výroby (Dafnomilis et al. 2018).

Standardní pelety jsou v rámci hodnocení objemu výroby váženy a přepraveny do sil, ve kterých jsou uskladněny. Následně mohou být pelety dávkovány do pytlů, obvykle v rozmezí hmotnosti 15 kg až 1000 kg. Je možné pelety přepravovat pomocí lodí, vlaků, nákladních aut nebo v cisternách, které mohou dávkovat pelety přímo do domu zákazníka (Döring a Renouard 2013).

3.1.2 Peletovací lisy

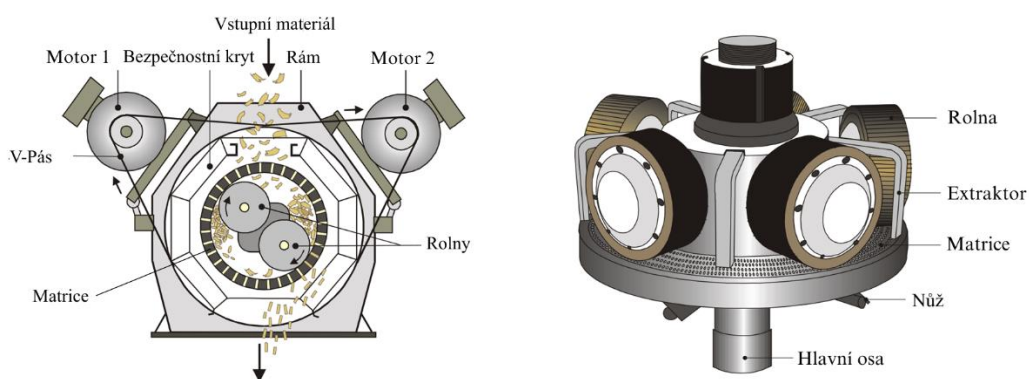
Základní funkcí peletovacího lisu je formování pelet. Toho je docíleno působením rolny a lisovací matrice především v oblasti na pomezí těchto dvou strojových součástí. Hlubším prozkoumáním jevů, které se dějí při výrobě v této zóně, je možné přesněji určit potřebnou úpravu materiálu pomocí páry a lépe seřídít rolny a matrici.

Z hlediska průmyslového využití je možno na základě principu fungování rozdělit peletovací lisy dle tvaru matrice (prstencová, talířová) a osy otáčení (horizontální, vertikální). V závislosti na typu lisu vykonává otáčivý pohyb buď samotná matrice, nebo rolny. Pro laboratorní účely je možné využít speciálně upravených jednopeletovacích zařízení pro snazší regulování lisovacích parametrů (Stelte et al. 2012; Holm et al. 2007).

Běžný výkon peletovacích lisů je udáván v rozmezí 3-5 t.h⁻¹. Životnost talířových lisů může být v rozmezí 1000-1500 hodin. To v průměru odpovídá 5 000 tun pelet (Ochodek a Koloni 2006).

Základními součástmi lisu jsou:

- Rolny
- Matrice
- Dávkovač
- Motor
- Nůž



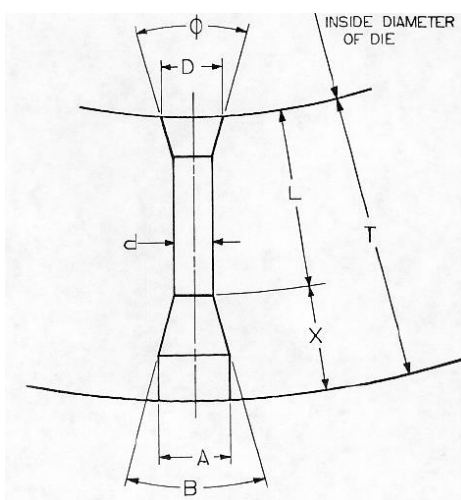
Obrázek 3 Peletovací lis s talířovou matricí (vpravo) a prstencovou matricí (vlevo) (Alakangas a Paju 2022), přeloženo autorem

Matrice

Jednoduše lze matici popsat coby kovovou součást peletovacího lisu válcového tvaru, obsahující série děr různých počtů, velikostí a tvarů, skrze které je protlačován materiál pro výrobu pelet. Matrice pak může být prstencovitěho či talířovitěho tvaru (Stelte et al. 2012).

Pro výrobu matic je možné využít legované oceli, nerezové oceli, případně nerezové oceli s vyšším obsahem chromu (Perez 2007).

Nezávisle na tvaru matrice je vždy materiál protlačován skrze ni otvory, které mohou svým tvarem ovlivňovat produkci a vlastnosti pelet. Základní pojmy jsou zobrazeny na následujícím schématu:



Obrázek 4 Schéma otvoru matrice
(Perez 2007)

d = průměr pelety

T = celková tloušťka

Jedná se o celkovou tloušťku matrice. Může se pohybovat mezi 70-127 mm. Čím je matrice silnější, tím více odolává průhybu, způsobenému lisovacími silami působícími mezi maticí a rolnou.

L = efektivní tloušťka

Efektivní tloušťkou je myšlena celková tloušťka zkrácena o délku reliéfu, ze kterého hotová peleta vychází. Tato tloušťka určuje množství práce, kterou matrice vykoná na materiál, a tím ovlivňuje kvalitu výsledné pelety.

X = hloubka reliéfu

Jedná se o rozšíření otvoru v matici za efektivní zónou. Jejím účelem je zjednodušení průchodu materiálu maticí a možnost zvýšení celkové tloušťky matrice při zachování požadované efektivní tloušťky. Tím je docíleno celkově lepších pevnostních vlastností matrice.

D = průměr válcového zahloubení

U některých matic je před vstupním otvorem o průměru d vytvořeno větší, avšak zužující se válcové zahloubení. To zapříčiní, že materiál ve větším množství vstoupí do otvoru a je následně stlačen.

ϕ = úhel válcového zahloubení

Většinou se pohybuje mezi 30-40 ° (Turner et al. 2019; Perez 2007).



Obrázek 5 Ukázka druhů reliéfů matrice.
Shora přímý, hluboký, kuželový, válcový (Jansa 2011)

Druhy reliéfu

Přímý: Vhodný pro širší okruh granulovaných materiálů. Pokud má materiál při lisování vlhkost větší než 15 %, může dojít k ucpání kanálek.

Hluboký: Navržen pro specifické aplikace, při kterých dochází k lisování za vysokých tlaků.

Kuželový: Pro zpracování abrazivnějších materiálů nebo materiálů s vysokým obsahem vlákniny.

Válcový: Reliéf použitelný pro většinu materiálů, dokonce i při vlhkosti nad 20 % (Jansa 2011).

Možnosti děrování matrice

Zásadní vliv na efektivitu výroby a životnost matrice má i samotný způsob postavení děr v matrici. Je možné rozlišit tři způsoby uspořádání: Standardní, trvanlivé, těsně u sebe (Amin a Sobhi 2022).

Standardní způsob se vyznačuje dobrým poměrem výkonu a výdrže. Jedná se však o průměr, který nemusí být vyhovující pro některé materiály. Při nevhodném použití vstupního materiálu může mít negativní vliv na výdrž matrice. Otvory jsou však umístěny od sebe tak, aby vyhovovaly většině peletovacích procesů.

Trvanlivý způsob uspořádání se využívá v náročnějších provozech. Matrice má menší počet otvorů než u standardních uspořádání. Tím je docíleno masivnější matrice s možností využití při náročnějších aplikacích. Je také eliminováno předčasné selhání matrice. Negativní dopad je však na výrobní kapacitu a životnost, která je tímto způsobem uspořádání snížena. Cena pelet vyrobených tímto způsobem je také značně nad průměrem.

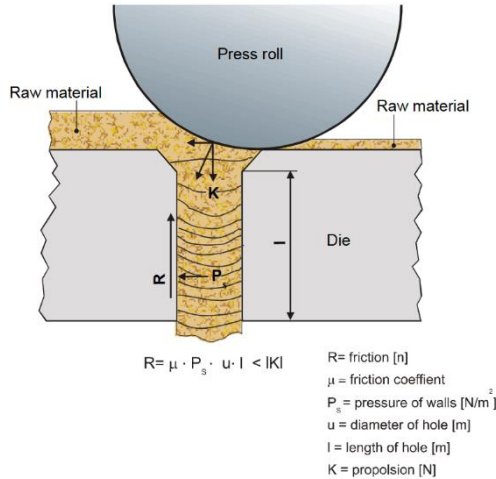
Matrice s otvory těsně u sebe mají naopak větší množství otvorů oproti standardu. Je uváděno i přes 25 %. Při tomto uspořádání je docíleno větších výrobních kapacit a životnosti

matrice. Výhodou je také lepší energetická efektivita, a tedy i nižší cena výrobku. Vzhledem k tomu, že mezi jednotlivými dírami je méně materiálu, je třeba zvýšit celkovou tloušťku matrice jako prevenci jejího selhání (Amin a Sobhi 2022; Turner et al. 2019).

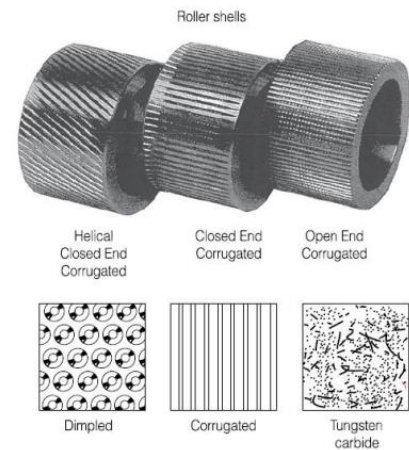
Rolny

Stejně jako matrice jsou také rolny kovové součásti kruhovitěho tvaru. Jejich účelem je vtlačování materiálu přes matrici a zajištění tak zhušťování materiálu. Vybaveny jsou horizontálními nebo diagonálními drážkami pro snížení třecích charakteristik materiálu. Krom drážek mohou obsahovat série dolíčků, které díky přidané ploše zařídí rolně dobré charakteristiky opotřebení. Rolny musí být seřizeny totožně, aby docházelo k jejich stejnoměrnému opotřebení a zachovala se tak stejná vzdálenost mezi rolnou a matricí. Design musí být vybrán tak, aby vyhovoval konkrétní aplikaci a dosáhlo se tak maximální efektivity (Turner et al. 2019; Perez 2007).

Vyrobeny mohou být z legované nebo ložiskové oceli, kalené na tvrdost 60 Rc dle Rockwellovy škály s povrchem opatřeným karbidy wolframu (Perez 2007; Alakangas a Paju 2002). Názornou ukázkou důležitosti vztahu matrice a rolny je možno doložit obrázkem č. 6. Zobrazen je proces zhutňování mezi rolnou a matricí.



Obrázek 6 Proces tvorby pelety působením rolny a matrice (Alakangas a Paju 2002)

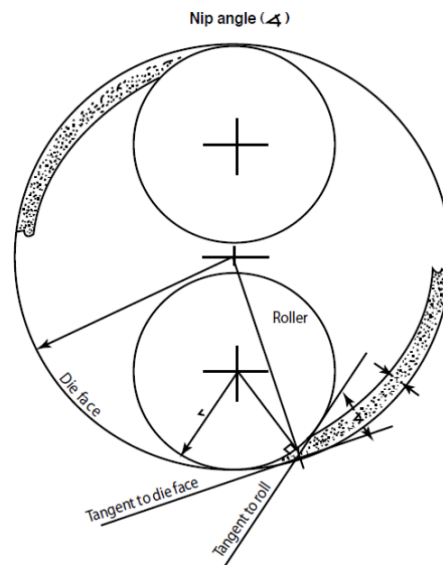


Obrázek 7 Rolny a možnosti jejich povrchové úpravy (Turner et al. 2019)

Materiál je přiváděn do pracovní zóny, štěrbinu, ve které je postupně zhušťován a následným posunem protlačen skrze matrici. Působí zde síly od rolny na materiál do bodu, kde se rolna téměř dotýká matrice. Způsobují zhušťování materiálu, ze kterého se následně stává peleta. Proti této síle působí radiální síla od matrice a kolmo na ní tangenciální síla zabráňující prokluzu materiálu v pracovní zóně. Její velikost souvisí s tlakem vytvářeným

rolnou a třecími charakteristikami vstupního materiálu. Zajímavým faktem pozorovatelným na obrázku č. 6 je také to, že peleta je utvářena ve vrstvách.

S přibývajícím množstvím materiálu má rolna tendenci jej tlačit více před sebou, a ne pod sebe směrem skrze matrici. Síla prokluzu se zvětšuje a materiál má větší tendenci se po matrici klouzat spíše než se nechat protlačit skrze matrici. To může vyústit v částečné či úplné ucpání matrice. Proto je také důležité udržet stabilní přísun materiálu do peletovacího lisu. Ideální množství podávaného materiálu je možné přizpůsobit zvětšením úhlu sevření mezi matricí a rolnou.



Obrázek 8 Úhel sevření mezi rolnou a matricí (Turner et al. 2019)

Jde o úhel mezi tangenciálou na vnitřní stranu matrice a tangenciálou na rolnu měřenou v bodě, kde se materiál na vnitřní straně matrice střetává s rolnou. Vzhledem k tomu, že se zvětšující se matricí a rolnou je možné operovat s větší vrstvou vstupního materiálu bez větších rizik ucpání, jedná se kapacitně a energeticky o efektivnější způsob výroby než s menšími variantami peletovacích lisů (Turner et al. 2019).

3.1.3 Pelety

Dle normy ČSN EN ISO 17225-2 je pod pojmem dřevní peleta představováno zhutněné palivo vyrobené z dřevní biomasy, a to s přísadami či bez přísad. Bývá válcovitého tvaru s průměrnými rozměry 5 mm až 40 mm na délku a průměrem do 25 mm. Konce má ulámané.

Dřevěná peleta je tedy váleček o určitých definovaných rozměrech s potenciálem energetického využití, produkovaný pomocí zhutnění dřevních hmot (Ochodek a Koloni 2006).

Normy definují jak jejich rozměry, tak určité vlastnosti, kterými jsou: vlhkost, obsah popela, mechanická odolnost, obsah jemných částic, výhřevnost, přísady, sypaná hmotnost. V závislosti na těchto vlastnostech rozlišujeme pelety do tříd A1, A2 a B.

Momentální největší využití pelet je při výrobě elektřiny, kde jsou pelety spalovány spolu s uhlím, či samostatně páleny v konvertovaných uhelných elektrárnách za účelem snížení emisí skleníkových plynů. Případně jsou využívány coby snadno užitelné biopalivo do automatických kamen a kotlů za účelem vytápění obytných domů. Tyto pelety mají obvykle označení EN plus a splňují podmínky tříd A1. Pelety je dále možné využít například ve středně velkých systémech zásobování teplem, např. v zařízení na kombinovanou výrobu tepla a elektřiny. Toto použití však není na trhu ve velkém zastoupení (Thrän et al. 2017).

Vstupní surovinou pro výrobu pelet mohou být různé ligninocelulózové materiály.

Biopelety

Pro výrobu je využito stabilizovaných kalů z čistíren odpadních vod coby pojiva k výrobě pelet. Palivo je vyrobeno fermentací, sušením a následným lisováním. Doporučený obsah sušiny je stanoven na 20-30 %. Tuto sušinu tvoří dřevní odpad, sláma, případně jiné tuhé bioodpady. Výhodou je jejich nízká popelnatost oproti fosilním, případně lignocelulózovým materiálům (0,3-1 %) při získání obdobné výhřevnosti (15-19 MJ/kg) (Grycmanová et al. 2007; Ochodek a Koloni 2006).

Agropelety

Spadající do kategorie alternativních pelet, agropelety se vyrábí lisováním různých povětšinou zbytkových zemědělských komodit. Je možné využití energetických rostlin, řepkové a obilné slámy, odpadů při čištění obilnin a olejnin, sena atp.

Výhřevností se prakticky vyrovnají dřevním peletám 15-18 MJ/Kg, avšak mají vyšší obsah popela, a to až 9 % (Verner 2007).



Obrázek 9 Různé druhy agropelet (Verner 2007)

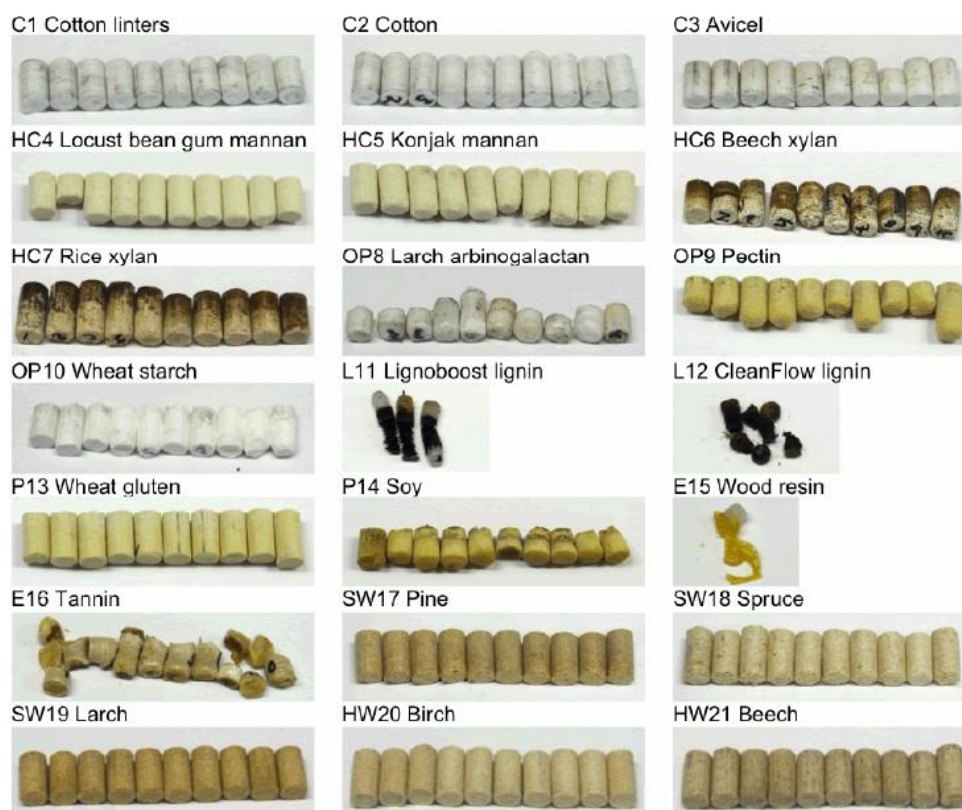
Nejedná se o standardně vyráběné pelety, ale pro účely této práce je třeba zmínit, zda bylo již s peletami vyráběnými z ligninu experimentováno.

Pelety z ligninu

Takovéto pelety jsou spíše výzkumnou záležitostí a pro jejich výrobu bylo využito jednopeletovacích lisů určených pro vědeckou činnost.

Na Karlské univerzitě ve Švédsku byly testovány mechanické vlastnosti a spojovací mechanismy pelet vytvořených z čisté biomasy. K tomuto experimentu byla využita celulóza, hemicelulóza, lignin, protein, extraktiva a různé druhy dřeva.

V rámci ligninu byly testovány dva druhy. LignoBoost lignin získaný při alkalickém procesu výroby buničiny LignoBoost procesem. Vstupní surovinou byly jehličnaté dřeviny. Tento typ ligninu je odlišný strukturou od přírodního ligninu. Oproti ostatním postrádá kovalentní vazby s polysacharidy.



Obrázek 10 Pelety vyráběné za použití různých materiálů (Frodeson et al. 2017)

Druhým typem byl CleanFlow lignin. Ten byl získán od společnosti CleanFlow. Je podobný Lignoboost ligninu s menší molekulární hmotností a větší homogenitou, což ovlivňuje jeho fyzikální vlastnosti.

Pelety byly produkovány použitím jednopenetovacího lisu. Lis sestával z jednoduché matrice s odnímatelným dnem a pístu, zasazených na testovací stroj zn. Seidner. Průměr pelety byl 8 mm. Teplota lisování byla stanovena na 100 °C, rychlost stačování na 30 mm/min, síla na 15 kN. Po dosažení požadované síly byl stálý tlak na peletu vyvíjen po dobu 10 s. Poté bylo dno odejmuto a peleta vytlačena pomocí pístu.

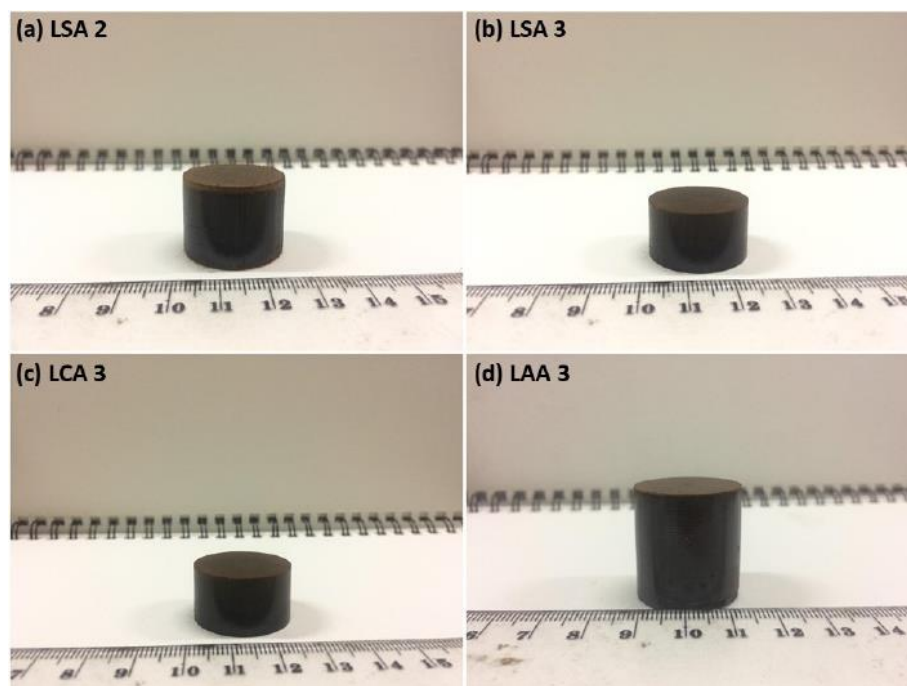
Byť ve většině případů byly vyprodukovány testovatelné pelety, v případě ligninu se výroba pelet nezdařila a nemohly tak být zhodnoceny jejich vlastnosti.

Popisovány zde byly problémy týkající se peletizačního procesu, kdy při stlačení lignin plastifikoval a přilepil se k matrici. Test musel být přerušen a výsledku se nedosáhlo (Frodeson et al. 2017).

Další výzkum byl proveden pod záštitou Institutu Teknologi v Bandungu. Vyráběny zde byly brikety z čistého ligninu.

Použit byl lignin získaný precipitací černého louhu za pomoci kyseliny citrónové, octové a sírové, který byl dodán z výroby buničiny z Indonésie.

Princip lisování byl prakticky stejný jako u předchozího příkladu s tím rozdílem, že průměr výrobku byl stanoven na 30 mm. Proto je udáváno, že se jednalo o briketu. Pracovní tlak byl stanoven na 50 MPa, což je přibližně pětkrát více, než je využíváno u klasických briketovacích lisů (Mardiyati et al. 2021).



Obrázek 11 Experimentálně vyrobené brikety z ligninu (Mardiyati et al. 2021)

Peletovací proces je velice efektivní při zpracování biomasy. Avšak vzhledem k malému průměru pelet bývá problém s jejich strukturální stabilitou. Pelety se mohou v důsledku manipulace, transportu a skladování rozpadat. Tato problematika byla zkoumána v rámci výzkumu kvality smrkových pelet s přidavkem sulfátového ligninu a obilného či kukuřičného škrobu.

Pelety byly vyprodukovány pomocí laboratorního peletovacího lisu od Amandus Kahl. Teplota při peletování byla 100 °C a peletovací matrice byla nahřáta v oleji s teplotou 200 °C po dobu 30 min.

Přidávky ligninu byly v rozmezí mezi 1-5 % s tím, že nejlepších výsledků bylo dosaženo při přidání 4 %. V peletě pak lignin účinkoval jako efektivní pojídlo vláken zajišťující zvýšení tvrdosti pelety o 22 % oproti ostatním aditivům. Přítomnost ligninu ještě zvýšila hustotu pelety. To mohlo být dle studie způsobeno vyšším obsahem ligninu ve směsi, jelikož lignin byl již obsažen ve dřevě. Plastifikace pak byla o to efektivnější, jelikož došlo k tvorbě hladší a jednotnější struktury pelety, a tím zvýšení její hustoty (Sardi de Castro et al. 2021).

3.2 Vstupní suroviny

3.2.1 Dřevo

Dřevo je biopolymer rostlinného původu vytvořený ve stromech. Vzniká prostřednictvím geneticky zakódovaného systému fotosyntetických a následně biochemických reakcí probíhajících v kambiální zóně stromu. Samotné dřevo pak tvoří 70-93 % objemu stromu (Reinprecht 2008).

Tento materiál disponuje velkou škálou vlastností. Ty jsou ovlivněny řadou faktorů, jako jsou klimatické podmínky, typ stanoviště či druh dřeviny. Některé vlastnosti dřeva jsou považovány za negativní, např. hygroskopicitu, anizotropnost, hořlavost, nehomogenost a také náchylnost na degradaci působením biotických a abiotických činitelů (Horáček et al. 2008).

Tento materiál se také vyznačuje značným množstvím výhod. Jedná se například o jeho dobrý poměr pevnosti k nízké hmotnosti a tepelné a elektroizolační vlastnosti s malou teplotní roztažností. Je hojně využíván ve velké řadě výrobků pro svoji jednoduchou opracovatelnost a vysokou estetičnost (Horáček et al. 2008).

Vzhledem k novým možnostem zpracování dřeva poskytovaným moderními technologiemi je do jisté míry možné eliminovat nevýhodné vlastnosti dřeva a získávat nové materiály disponující požadovanými vlastnostmi. Příkladem by mohly být dnes stále více využívané kompozitní materiály na bázi dřeva (Moore a Cown 2015).

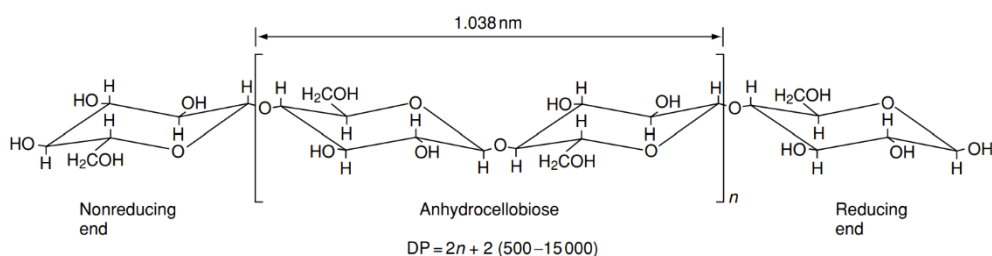
Je možné dřevní hmotu dezintegrovat na její základní stavební jednotky a z nich vytvářet nové materiály. Tomu se věnují například společnosti zabývající se zpracováním dřevní štěpky na výrobu buničiny (Davidsdottir 2013).

Pro pochopení tohoto procesu je třeba znát chemické složení dřeva. To je možné rozdělit na:

- Celulózu
- Lignin
- Hemicelulózy
- Pektiny a další složky

3.2.2 Celulóza

Celulóza je přírodní polymer sestávající z dlouhých řetězových molekul vytvořených ze stejných jednotek řadících se za sebou. Tyto jednotky se skládají ze dvou β -D-glukopyranozových jednotek spojených glykosidickou vazbou mezi prvním a čtvrtým uhlíkem. Z hlediska četnosti výskytu se jedná o nejvíce zastoupený polymer na přírodní bázi. Je odhadováno, že v přírodě jej vzniká 1,5 bilionů tun ročně. To z něj činí prakticky nevyčerpatelný zdroj surovin pro výrobu produktů. Její výskyt je možno sledovat v primárních buněčných stěnách rostlin nebo v kombinaci s ligninem, hemicelulózami, rostlinnými gumami a pektiny v sekundárních buněčných stěnách (Holtzaple 2003; Liptáková a Sedliačik 1989; Nikitin 1956).



Obrázek 12 Strukturální vzorec celulózy (Holtzaple 2003)

Další nové aplikace celulózy využívají její biokompatibilitu a chiralitu pro imobilizaci proteinů a protilátek, případně pro tvorbu celulóзовých kompozitů se syntetickými polymery a biopolymery. Zajímavým zpracováním je pak výroba nanocelulózy, která má díky pozoruhodným fyzikálním, mechanickým, chemickým i biologickým vlastnostem teoretickou možnost nahradit některé plasty a sklo (Bai et al. 2021).

Deriváty celulózy, vznikající chemickou modifikací celulózy, jsou využívány pro výrobu textilií, potravin, starších filmů, nátěrových hmot, výbušnin nebo léčiv. Mezi základní výhody materiálů na bázi derivátů celulózy lze zařadit velkou houževnatost, snadnou barvitelnost, dobrou soudržnost s kovy či malý elektrostatický náboj. Velkou kapitolou v rámci využití celulózy je výroba buničiny pro účely papírenského průmyslu. Potenciální možnosti celulózy jsou značně obsáhlé, a i přes četné výzkumy a poznání je stále možné nacházet nové způsoby jejího využití (Kim et al. 2006).

3.2.3 Lignin

Lignin je hned po celulóze nejrozšířenějším přírodním polymerem. Tvoří přibližně 30 % organického uhlíku v biosféře. Je přítomen ve všech cévnatých rostlinách, většinou mezi buněčnými strukturami, ale také uvnitř buněk v buněčných stěnách. Jeho komplexní aromatické heteropolymery ztužují a upevňují sekundární buněčné stěny v xylémových tkáních a vytvářejí tak hustou matici, která váže celulózové mikrofibrily (Abhilash a Thomas 2017; Boyce et al. 2004).

Z hlediska evoluce lignin hraje díky svým vlastnostem klíčovou roli ve vývoji suchozemských cévnatých rostlin, zejména díky strukturální podpoře a funkcím zajišťujícím transport vody v rostlině (Boyce et al. 2004; Whetten a Sederoff 1995).

Samotný vznik ligninu v rostlinách je pak výsledkem procesu lignifikace. Jde o nevratný proces probíhající v rostlinách přirozeně, případně může být indukován. Proces začíná dehydrogenativní nebo křížovou dimerizací dvou molekul monolignolu a pokračuje dalším křížovým spojením předem vytvořených dimerů nebo oligomerů a přichozích monolignolů tak, že vznikají makromolekuly ligninu. Z hlediska umístění v buňce jde nejčastěji o sekundární buněčnou stěnu, následovanou primární buněčnou stěnou či střední lamelou (Lu a Ralph 2010).

Výskyt a funkce ve dřevinách

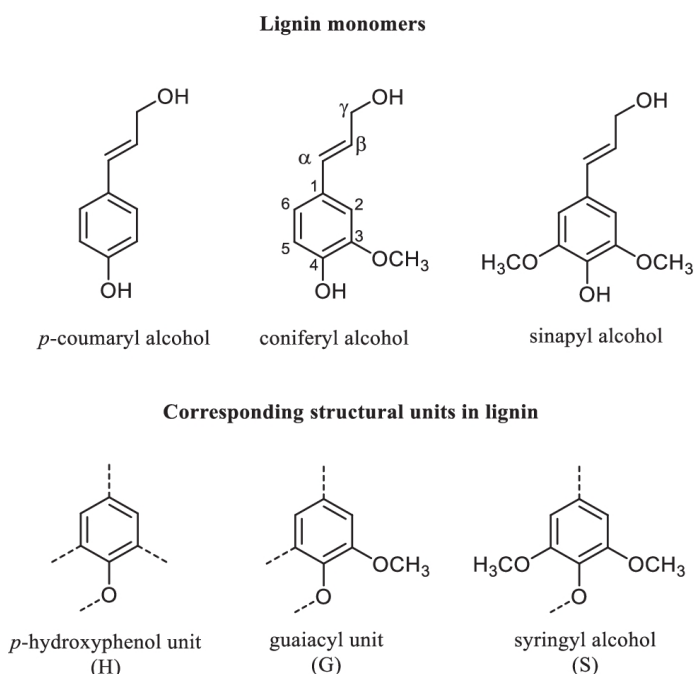
Z hlediska umístění ve dřevě je lignin důležitou složkou buněčné stěny, zajišťující její pevnost a hydrofobní vlastnosti, což vede k možnosti přenosu vody a rozpuštěných látek cévním systémem a také hraje roli při ochraně dřeva před patogeny. Vyskytuje se zejména ve střední lamelle, obvykle v zastoupení mezi 60-90 %. Celkově pak se jeho množství ve dřevě pohybuje mezi 20-30 %, čímž se stává po celulóze druhou nejvíce zastoupenou složkou. Jeho množství závisí na dřevině a obecně lze říci, že podíl ligninu je větší v jehličnatých dřevinách. Krom umístění ve střední lamelle, která spojuje jednotlivé buňky, je lignin kovalentními vazbami spojen s hemicelulóзовými vlákny a účinkuje tak jako zpevňující faktor (Vanholme et al. 2008; Procházka 1998).

Struktura ligninu

Lignin lze popsat jako komplexní racemický aromatický heteropolymer. Nemá tedy pevnou strukturu a nelze u něj najít pravidelně se opakující úseky (Abhilash a Thomas 2017).

Základními látkami pro jeho vznik jsou monolignoly. Jde o relativně toxické, nestabilní sloučeniny sestávající ze tří monomerů hydrokskořicového alkoholu. Ty se od sebe liší stupněm metoxylace. Jedná se o:

- Koniferylalkohol
- Sinapylalkohol
- Kumarylalkohol (Whetten a Sederoff 1995)

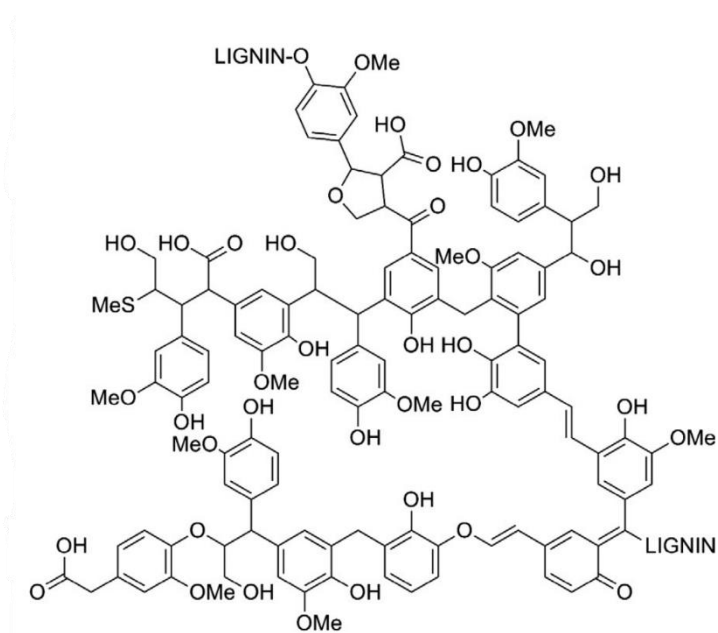


Obrázek 13 Struktura monolignolů a jejich produkované jednotky (Margarida Martins et al. 2022)

Ty produkují jednotky jako *p*-hydroxifenyl (H), guaiacyl (G) a syringyl (S), které jsou začleněné do polymeru ligninu.

Samotné složení ligninu je pak rozdílné dle počtu jeho monolignolů a zastoupení jednotlivých alkoholů. Kromě základních látek H, G a C mohou být součástí ligninu například hydroxyskořicové aldehydy, hydroxyskořicové kyseliny, dihydrokoniferyl alkohol, ferulátové monolignoly a další. Ve vzniklém polymeru je díky těmto různým látkám pozorovatelná značná rozmanitost a je tak velice těžké předem odhadovat přesné složení ligninu (Zhao 2016; Boerjan et al. 2003).

Lignin se tedy skládá principelně ze tří základních složek, H, G a C, jejich poměr je však rozdílný a někdy je možné pozorovat jen stopové množství některé ze složek. Například jehličnaté dřeviny jsou tvořeny především guaiacylem, což je prekurzor ke konyferylalkoholu, zatímco listnaté dřeviny jsou sestaveny jak z guaiacylu, tak syringylu derivovaných konyferylalkoholu a sinapylalkoholu. Faktem však zůstává, že navzdory četným zkoumáním struktury ligninu ještě nebylo možno izolovat a přesně definovat všechny jeho části při zachování původní struktury (Boerjan et al. 2003; Hon a Shiraishi 2000).



Obrázek 14 Strukturální vzorec makromolekuly sulfátového ligninu (Lange et al. 2013)

Vlastnosti a potenciální využití ligninu

Lignin lze v jeho téměř čisté formě popsat jako prášek žluté, světle hnědé až tmavě hnědé barvy. Je bez chuti, nerozpustný ve vodě či alkoholech, avšak je možné jej rozpustit ve slabších zásaditých roztocích (Wypych 2018; Abhilash a Thomas 2017).



Obrázek 15 Vzorek ligninu (Web StoraEnso 2023)

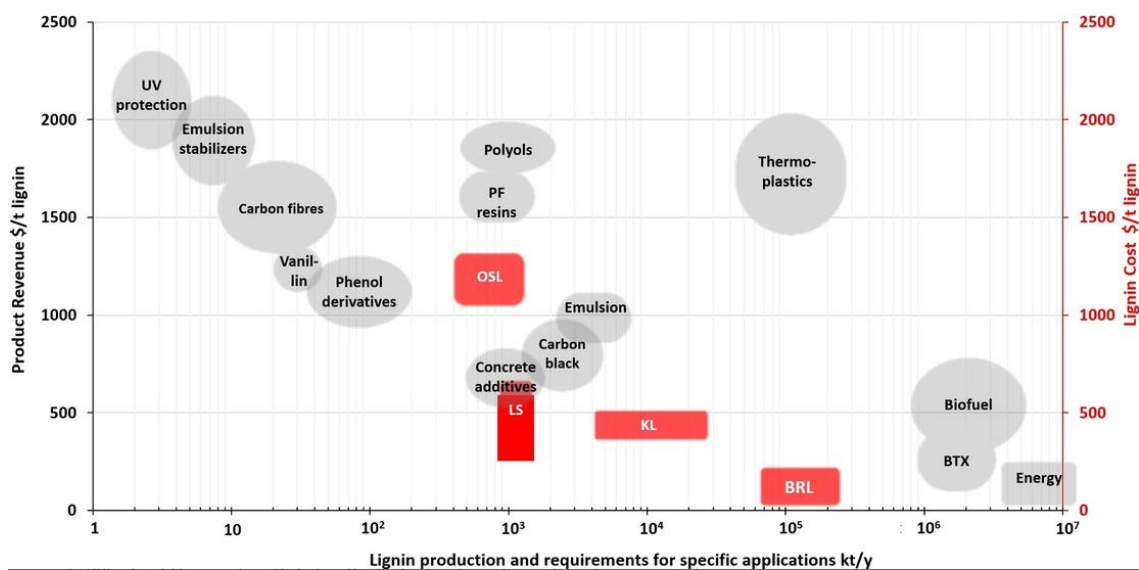
Hodnota skelného přechodu materiálu se pohybuje mezi 97-162 °C. Jedná se o vlastnost, kterou doprovází jev, při kterém lignin vykazuje náhlé změny skupenství. V tomto případě u ligninu dochází k plastické deformaci. Působí tedy více či méně jako kapalná látka, která se po zchlazení nenavrací do svého původního tvaru. Bez této vlastnosti by například nebylo možno efektivně vyrábět pelety (Wypych 2018; Zhang a Cresswell 2016).

Hustota materiálu při 20 °C se pohybuje v rozmezí 1350-1500 kg/m³.

Hodnota rozpustnosti dle Hildebrandových parametrů rozpustnosti se pohybuje v rozmezí 22,7-33,1 MPa^{1/2} (Wypych 2018).

V dnešní době je lignin stále nejvíce využíván pro spalování v rámci regeneračních kotlů pro účely získání dodatečné energie. Pro jiné využití je třeba brát v úvahu další faktory, například samotné složení ligninu, které je závislé na své původní surovině či způsobu získávání. Je také o potenciál objemu samotné produkce a předpovědi, zda a jak produkt uplatnit na trhu (Balakshin et al. 2021).

Následující graf tuto problematiku zachycuje z pohledu produkce a potenciálního využití na trhu.



Obrázek 16 Graf porovnání objemu produkce ligninu a jeho potenciálního využití s ohledem na potenciální ekonomickou efektivitu (Balakshin et al. 2021)

Využití ligninu může být např. v odvětvích týkajících se výroby ochranných vrstev materiálů, vytváření uhlíkových vláken z ligninu, přidávání ligninu jako plnidla fenol-formaldehydových lepidel nebo výroby biopaliv a energie, jak znázorňují šedé plochy v grafu. Červené plochy znázorňují druhy ligninu v závislosti na jejich způsobu výroby. Osa X znázorňuje množství ligninu, které je možno za rok vyrobit, a zároveň množství, které by bylo možno v rámci produktu zpracovat v kt/rok. Potenciální výnosy z produktů je možno pak spojit s osou Y vlevo a cenu výroby ligninu s osou Y vpravo (Balakshin et al. 2021).

Výsledkem tedy může být zjištění, že byť největším výnosem by mohlo být využití v tvorbě ochranných UV filmů či stabilizátorů emulzí, objem produkovaného ligninu by značně převyšoval potřebné množství k uskutečnění těchto cílů. Na druhou stranu využití ligninu pro energetické účely by z hlediska potřebného objemu ligninu nebylo dostatečné.

Bylo by tedy vhodné nalezení jisté rovnováhy mezi objemem výroby a spotřebou materiálu na produkt, se zajištěním ekonomické efektivity. Zaměření na střed grafu by mohlo být dobrou predikcí k tomu, jakým směrem by se většina trhu s ligninem mohla ubírat.

Vzhledem k rozsáhlému potenciálu dalšího využití ligninu je tato problematika předmětem dalších zkoumání. Společnost Mondi podporuje výzkum s názvem Flippr2, zabývající se novodobými způsoby a technologiemi v papírenském průmyslu, zejména pak dalším využitím černého louhu a využitím jemných vláken (TUGRAZ 2021).

Další firmou zabývající se využitím ligninu je Stora Enso, která postupně uvádí a představuje trhu produkty v rámci projektu Lineo, kde je lignin přidáván do lepidel na bázi fenolu v překližovaných deskách či do asfaltu coby součást jeho pojiv. Známe je také projekt Lignode, kde jsou na základě procesů pyrolýzy ligninu vyráběny uhlíkové baterie na přírodní bázi (StoraEnso 2022).

Vzhledem k tomu, že firma Mondi počítá s ligninem jako s jedním z hnacích prvků budoucího výzkumu, je i tato práce součástí těchto kroků. Právě jednou z nevýhod tohoto materiálu je obtížnější manipulace. Jelikož se jedná o prášek o průměrné frakci v rozmezí 71-300 μm , jde o rizika spojená s jeho jednoduchou vznosností. Vzhledem k ní může docházet k usazování prášku na površích výroby či k jeho vdechování. Navíc takto malá frakce s sebou nese značná rizika vznícení. Proto by bylo vhodné nalézt způsoby zpracování a eliminace těchto faktorů.

Způsoby získávání

Lignin je přirozenou součástí všech cévnatých rostlin. Jeho složení závisí na řadě faktorů a jeho samotné vlastnosti jsou ovlivňovány procesy získávání. Největším a potenciálně hlavním zdrojem ligninu jsou bio rafinérie a provozy zaměřené na zpracování dřevního materiálu na buničinu. Obvykle se vyskytují v rámci papírenských provozů, kde je lignin považován za vedlejší, případně dokonce odpadní produkt, a vychází z něj coby součást černého louhu. V roce 2018 byla uváděna produkce lignosulfátů, tedy látek obsažených v černém louhu, v hodnotách přibližně 1 000 000 tun/rok (Bajpai et al. 2018).

Potenciální zisk ligninu vyráběného sulfátovým způsobem činil v roce 2018 265000 t. Jedná se o materiál, jehož největším využitím je spalování v regeneračních kotlích pro regeneraci chemikálií, využitých při vaření buničiny (Dessbesell et al. 2020).

Statistika pak uvádí, že celková produkce buničiny se v roce 2021 pohybovala v hodnotách 190 miliónů metrických tun. Z toho 150 mil. metrických tun bylo vyrobeno právě chemickou cestou (Statista 2022).

Z hlediska velkokapacitní výroby lze výrobu buničiny rozdělit dle principu výroby na dva typy: sulfátový a sulfitový způsob.

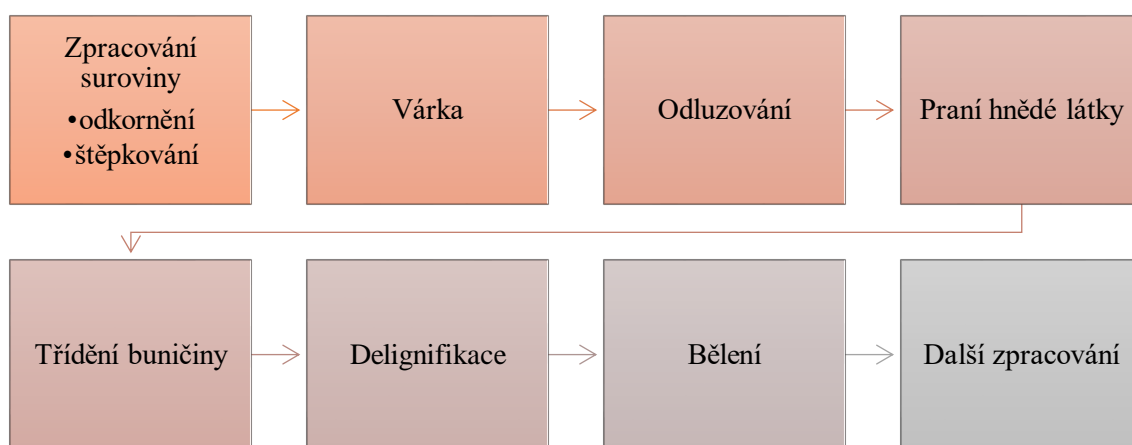
Sulfátový proces je v dnešní době nejvíce zastoupeným principem této výroby. Zároveň se jedná o způsob, v rámci kterého byl získán černý louh pro precipitaci ligninu, požitého v rámci této práce. Proto bude v následující části tento způsob rozebrán podrobněji (Bajpai 2015).

3.3 Sulfátový proces výroby

3.3.1 Výroba buničiny

Produktem tohoto procesu je kvalitní buničina, jejíž vlákna disponují téměř neporušenou strukturou a tím zajišťují dobré mechanické vlastnosti papíru, který se z ní vyrábí. Velkou výhodou tohoto procesu je možnost regenerace chemikálií použitých na várku. Díky tomu i přes to, že v porovnání s ostatními způsoby výroby má sulfátový proces menší výtěžnost, je ekonomicky výhodný (Shrotri et al. 2017).

Postup výroby je shrnut na následujícím obrázku:



Obrázek 17 Fáze procesu výroby sulfátové buničiny (Cheremisinoff a Rosenfeld 2010), upraveno autorem

Hlavní surovinou pro výrobu sulfátové buničiny je dřevní hmota. Možné je také využití sekundárních vláken, např. recyklovaných vláken nebo nedřevných vláken (bavlny, lne, konopí aj.).

Zpracování suroviny

Pokud se jedná o zpracování dřevní suroviny, jsou nejprve kmeny odkorněny (často bubnovými odkorňovači), jelikož kůra neobsahuje tak kvalitní vlákna jako běl či jádro. Po odkornění je dřevo roztřískováno na štěpky o přibližně stejných velikostech pro dosažení konzistentní kvality (Cheremisinoff a Rosenfeld 2010).

Várka

Při sulfátovém procesu je štěpka následně za zvýšených teplot na 170 °C a tlaku vařena v bílém louhu po dobu přibližně 2 hodin. Jedná se o zásaditý roztok obsahující sulfid sodný a hydroxid sodný. Várka může probíhat buď v diskontinuálních vařacích nebo v kontinuálních vařacích. Provozy využívající ke zpracování jehličnaté dřeviny používají také systém znovuzískání terpentýnu pro další syntézy. Bílý louh v kombinaci se zvýšenými

teplotami způsobí rozpojení vazeb v ligninových sloučeninách. V závislosti na podmínkách je uváděno odstranění ligninu ze štěpky v množství 90-95 % (Mathew et al. 2018; Bajpai 2015).

Takto prvotně získaná buničina stále obsahuje částice, které jsou v kraftovém procesu před bělením odstraňovány pomocí následujících kroků:

Odluzování

Jedná se o odstranění větších zbytků nerozloženého dřeva z buničinnové hmoty. To je uskutečňováno pomocí zařízení fungujícího na principu propustnosti sít a odstředivé síly. Zbytky jsou buďto následně páleny a využity pro znovuzískání části energie pro další procesy nebo vyloučeny jako odpad, případně znovu vráceny do procesu várky (Zaidi a Kumar Goyal 2014).

Praní hnědé látky

Velkou výhodou sulfátového procesu je možnost regenerace chemikálií potřebných pro proces várky. Efektivní praní je tedy velice důležitým faktorem pro maximalizaci návratnosti těchto chemikálií, které jsou v tomto kroku součástí tzv. hnědé látky. Častou technologií používanou pro praní buničiny jsou série dvou až čtyř rotačních vakuových praček. V každé z nich je použito proudu vody k vytěsnění varné tekutiny z buničiny. Protiproudé mytí je využito pro snížení spotřeby vody. To znamená, že pohyb buničiny jde proti proudu vody. Čím nižší spotřebované množství, tím nižší náklady jsou potřeba ke zpracování. Počítán je zde rozpustný faktor. Jedná se o míru, ve které je porovnán objem množství vody použité při praní s teoreticky potřebným množstvím vody potřebným k oddělení louhu od buničiny. Vztažen je pak k hmotnosti vody na hmotnost suché buničiny. Obvykle se udává hodnota 2-3 t přidané vody za tunu buničiny k získání 96 % chemikálií potřebných k procesu výroby (Bajpai et al. 2018; Bajpai 2015).

Třídění buničiny

Buničina je zde zředěna vodou a propouštěna soustavou sít zajišťujících vibrační pohyb, hydraulické zametání, zpětné proplachování nebo pulsování k odstranění nadrozměrných částic. Nové technologie v rámci tohoto procesu pak zajišťují menší ztráty buničiny a spotřebu energie za zvýšení výrobních kapacit (Hamelin et al. 2014).

Delignifikace

V rámci provozů produkujících bělenou buničinu je možné zařazení fáze kyslíkové delignifikace. Snižovány jsou pak nároky na množství bělicích chemikálií. Kyslíková delignifikace má funkci snížení obsahu zbytkového ligninu v buničině přibližně o 35–55 % bez porušení pevnosti vláken či výtěžku buničiny. Degradace ligninu v zásaditém kyslíkovém médiu vychází z reakcí hydroxidu a kyslíku s fenoxi hydroxylovými skupinami v ligninu. Dochází tak k fragmentaci aromatických kruhů v ligninu a odloučení částí jeho řetězců (Yang et al. 2003).

Bělení

Bělicí proces zajišťuje vyhovění požadavkům bělosti papíru na úkor výtěžnosti. Sestává, v závislosti na požadavku výrobce a vybavenosti daného závodu, ze tří až sedmi bělicích fází. Typicky se jedná o střídání fází bělení a extrakcí, s tím, že fáze extrakce není nutné zařadit vždy po fázi bělení. V bělicích fázích je buničina vystavena vlivu bělicích chemikálií. Střídání je prováděno z toho důvodu, že každá z chemikálií reaguje s ligninem rozdílně a je tedy dosahováno efektivnějšího odstranění nežádoucích látek (Suess 2010).

Bělicí fáze se skládá typicky ze tří kroků. Smíchání buničiny s bělicími chemikáliemi, reakce chemikálií s buničinou v retenční věži a vymývání chemikálií z buničiny.

Ve fázi extrakce jsou přidány chemikálie pro neutralizaci chemické reakce a vyrovnání PH před další bělicí fází. Často se jedná o hydroxid sodný (Bajpai 2015).

Další zpracování

Buničina může být buď vysušena a připravena na export nebo, pokud se papírna nachází ve stejném areálu jako výroba buničiny, je možné ji rovnou připravit na papírenské zpracování. To obnáší případné vyčištění buničiny od nežádoucích prachových či jiných malých pevných částic. Následně prochází buničina různými stupni mechanického rozvláknování, aby co nejvíce vyhovovala požadavkům kladeným na výsledný produkt (Bajpai 2015; Cheremisinoff a Rosenfeld 2010).

Chemické zpracování buničiny v porovnání s ostatními způsoby, jako jsou polochemickým, chemickomechanickým, či mechanickým využívá pouze chemikálií k dělení a čištění vláken. S větším množstvím chemikálií klesá samotná výtěžnost, jelikož chemické reakce degradují a rozpouštějí dřevní komponenty. Zejména jde o lignin a hemicelulózy. U sulfátového procesu je uváděn výtěžek v rozmezí 42-60 % v závislosti na použité dřevině. Např. u jehličnanů je možné dosáhnout vyšších výtěžků než u listnatých dřevin. Zároveň však

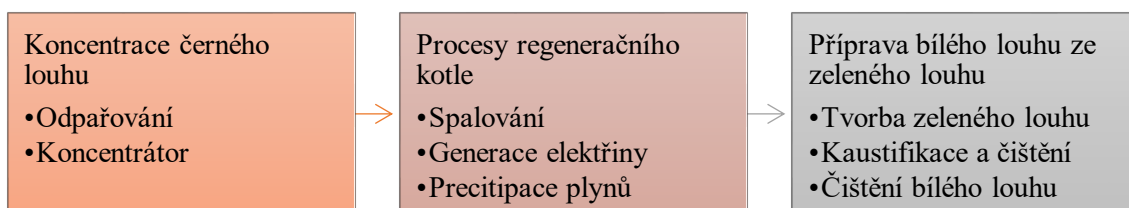
tento způsob zajišťuje získávání téměř nepoškozených vláken, které poskytují výrazně lepší mechanické vlastnosti papíru a splňují požadavky na jeho bělost (MacLeod 2007).

Paralelním procesem probíhajícím v rámci zpracování dřevního materiálu na buničinu je regenerace chemikálií využívaných k várce štěpky. Jde o proces, ve kterém jsou anorganické chemikálie regenerovány pro znovuvyužití ve várce. Dochází zde také k produkci značné tepelné energie, získané pálením organických zbytků dřevního materiálu, a k redukci znečištění ovzduší a vody díky dalšímu využití těchto odpadních materiálů. Dochází také k razantnímu snížení nákladů na samotnou výrobu buničiny.

3.3.2 Regenerace chemikálií

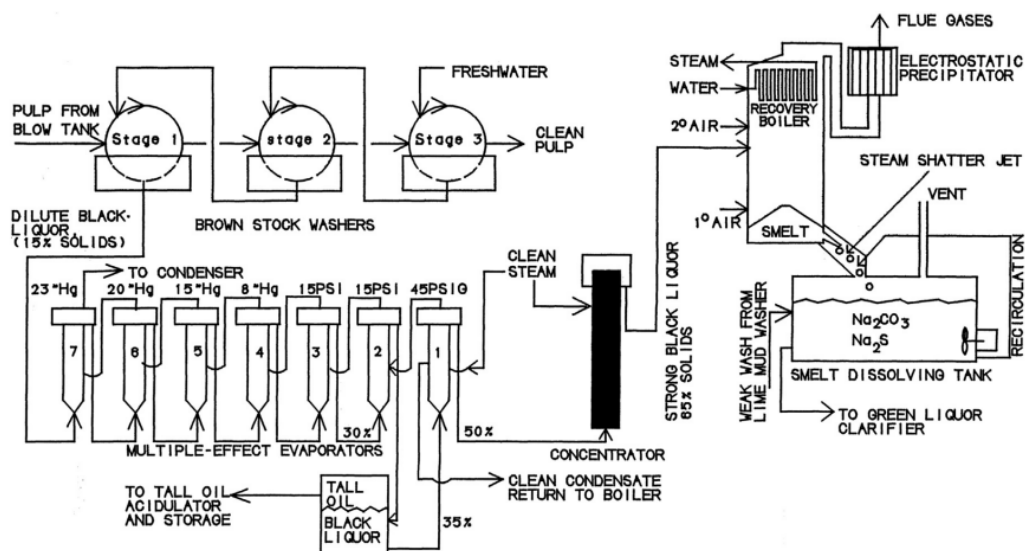
Regenerace chemikálií v sulfátovém procesu výroby je vyspělou technologií využitelnou pro recyklaci chemikálií, efektivní využití parního tepla a generaci dodatečné elektřiny z energie dodané spalováním koncentrovaného černého louhu (Tran a Vakkilainen 2007).

Zkráceně se proces se skládá ze tří stěžejních částí:



Obrázek 18 Fáze procesu regenerace chemikálií (Bajpai et al. 2018), upraveno autorem

V rámci všech těchto částí je třeba zařídit možnost skladování materiálu pro případné možnosti kompenzování neplynulosti provozu či servisování. Skladovací kapacita v rámci 3-4 h by měla být běžnou (Bajpai et al. 2018).



Obrázek 19 Schéma procesu regenerace chemikálií (Bajpai et al. 2018)

Koncentrace černého louhu

Aby mohlo dojít k efektivnímu spalování černého výluhu v regeneračním kotli, je třeba zvýšit koncentraci obsahu pevných částic v louhu. Vstupní obsah se pohybuje kolem 15 %. Tento proces probíhá v různých typech výparníků. Největší podíl z hlediska obsahu vypařené vody zajišťují MEE (Multiple-Effect Evaporators) (Walmsley et al. 2017).

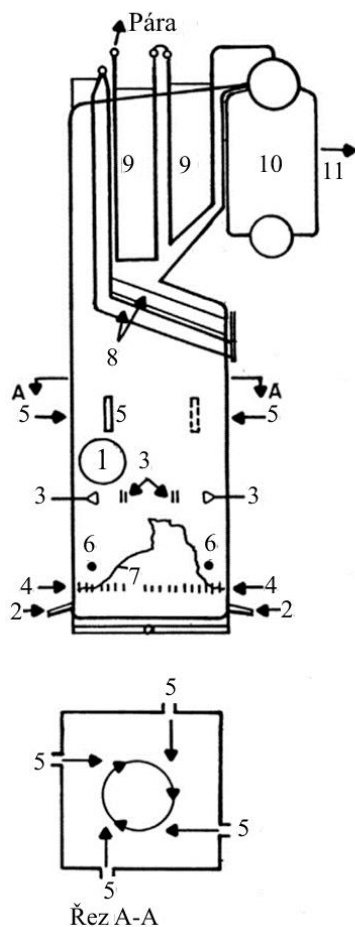
Jedná se o sérii čtyř až osmi výparníků zajišťujících odpařování vody z louhu. Ty jsou uspořádány takovým způsobem, aby bylo možné využití tepla par odpařených v předchozích výparnících k odpařování vody v následujících výparnících. Teplo je tedy dodáváno prvním v pořadí a dochází ke vzniku živé páry. Ta je odváděna do druhého z výparníků, kde díky svému teplu zajišťuje odpařování další vody z louhu. Tento proces je opakován a všechna odpařené voda je kondenzována v posledním z výparníků použitím chladícího proudu vody. Z tohoto procesu vychází černý louh o koncentraci pevných částí 45-55 % (Bajpai et al. 2018; Santos 2016).

Takto koncentrovaný louh je převeden do koncentrátoru. Jedná se o systém párou nahříváných výparníků, skrze které koncentrovaný louh propadává či cirkuluje a díky vysoké kontaktní ploše se vypařuje. Výsledná koncentrace se pohybuje v rozmezí 65-85 % (Santos 2016).

Regenerační kotel

Funkcí tohoto zařízení v rámci provozu je znovuzískání anorganických chemikálií ve formě taveniny uhličitanu sodného a sulfidu sodného, spálení organických chemikálií způsobem nezatažujícím životní prostředí a získání tepla z tohoto spalování jakožto zdroje další energie. Tento kotel může zpracovat až 4500 tun podílu pevných částí černého louhu denně (Storm 2019).

Technologie spalování



1. Pec
2. Odvod taveniny
3. Trysky na černý louh
4. Primární přívod vzduchu
5. Sekundární přívod vzduchu
6. Hořáky na uhlí pro oleje či plyny
7. Rozložení hořáků na uhlí
8. Separální trubky
9. Přehřívák
10. Trubkový bojler
11. Vývod k ekonomizéru

Koncentrovaný černý louh je do regeneračního kotle vstříkován na úrovni mezi primárním a sekundárním přívodem vzduchu o koncentraci 65-85 % pevných částic. Zde je pálen při teplotách dosahujících 1300 °C při koncentraci 65 %. Tyto složky přecházejí v plynné skupenství dosahující teplot 510 °C a je vytvářen také tlak 110 bar. Je uváděna generace 3,5 kg plynu na kilogram pevných částí obsažených v černém louhu. Tento plyn prochází systémem trubek, ve kterých protéká voda, která je tímto ohřívána, a generuje se tak přehřátá pára, která je hnána pomocí trubice přes turbínu a generuje tak elektřinu. Uváděno je rozmezí 25-35 MW na 1500 t sušiny v černém louhu (Tran a Vakkilainen 2007).

Obrázek 20 Schéma regeneračního kotle (Bajpai et al. 2018), přeloženo autorem

Spalovaný černý louh prochází fázemi sušení, pyrolýzy, zplyňování a nakonec přímého spalování. Generuje se tak sulfid sodný, který je uložen na dně pece ve formě taveniny. Aby mohl vzniknout, je potřeba reakci obohatit o kyslík skrze jednotlivé přívody vzduchu.

Tavenina je následně odváděna do nádrže, kde je rozpuštěna ve vodě a formován je pak zelený louh. (Fakhrai 2002)

Samotný plyn je na závěr elektrostaticky precipitován. Prochází systémem plátů a elektrod, kterými prochází stejnosměrný proud. Částice obsažené v plynu získávají vlivem elektrod negativní náboj a jsou tak přitahovány na kladně nabitě pláty. Takto je možno z plynu odstranit 99 % nečistot o velikosti větší než 0,1 μm . Materiál, který je takto získán, obsahuje síran sodný a uhličitán sodný. Tyto oba prvky jsou využitelné pro tvorbu zeleného louhu a umožňují tak regeneraci chemikálií. Udáváno je množství 5-20 kg na tunu buničiny (Bajpai et al. 2018; Tran a Vakkilainen 2007).

Jde tedy o velice efektivní systém získávání suroviny i energie pro chod jak buničínového, tak papírenského závodu. Není tak přehnaně nadneseno, že oblast, ve které se regenerační kotel nachází označován jako srdce závodu (Bajpai et al. 2018).

Zelený louh

Zelený louh tedy formují Na_2 a Na_2S vycházející z regeneračního kotle. Ve formě taveniny v kombinaci se značným množstvím vody je ve směsné nádrži vytvořen zelený louh. Následuje kaustifikační proces probíhající v sérii pracích a čistících nádrží, kdy je zelený louh obohacen o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aby regeneroval zpět NaOH . Kaustifikovaný louh neboli bílý louh obsahuje v této fázi především NaOH , Na_2S , Na_2CO_3 a precipitovaný CaCO_3 neboli vápenné bahno. To je v rámci procesu čištění a filtrace odstraněno a bílý louh je opět možné použít pro várku buničiny (Badenkar et al. 2020).

Kromě sulfátového procesu výroby může být dosaženo získání ligninu v rámci dalších zpracování.

Rozdílná označení ligninu podle druhu zpracování:

- Sulfátový lignin
- Sulfitový lignin
- OS – Organosolv
- AH – Kyselá hydrolýza
- SE – Parní exploze
- HTT – Hydrotermální úprava
- SCWH – Superkritická hydrolýza ve vodném prostředí
- EH – Enzymatická hydrolýza

(Balakshin et al. 2021)

Při sulfátovém procesu při provedení částečné precipitace ligninu z černého louhu je možné získat výtěžek v množství 80 % z celkového množství obsaženého ligninu (Bajpai et al. 2018).

4 Metodika

Metodická část práce se zabývá představením a popisem postupů, které byly použity ve výzkumné části diplomové práce. Cílem této části práce bylo také vytvořit a optimalizovat postup výroby pelet z ligninu. Výsledný metodický list je součástí příloh této práce.

4.1 Precipitace ligninu z černého louhu

Materiálem použitým pro výrobu pelet byl téměř čistý lignin, vysrážený pomocí procesu precipitace z černého louhu. Původ ligninu je v listnatých dřevinách a černý louh použitý pro jeho precipitaci byl vyjmut z procesu po projití louhu MEE. Koncentrace tuhých částí byla určena na 41 %.

Precipitace byla učiněna v rakouské pobočce Mondi Neusiedler níže popsanou metodou, která vychází z laboratorního návodu, jenž byl poskytnut výzkumným pracovníkem. Jedná se o proces, kterým se čistý lignin získává z černého výluhu. Tímto postupem je získáván lignin pro výzkumnou činnost.

Cílem bylo snížit pH černého louhu z 12-13 na 2, kdy se lignin v černém louhu vysráží a je možné jej odfiltrovat. Základní sestava vypadala tak, že v dobře větrané komoře byly umístěny:

- magnetická míchadla
- 2 malé magnetické tabletky
- 2 kádinky o objemu 2000 ml obsahující 400-500 ml černého louhu
- 2 odměrné nádoby s acidifikovanou vodou (zbytková voda obsahující menší množství H_2SO_4 , získaná právě filtrací černého louhu, u kterého bylo dosaženo pH 2)
- 1 stříčka s destilovanou vodou
- 1 skleněná lahev s naředěnou kys. sírovou
- 1 odměrná nádoba s černým výluhem
- 2 nádoby na zredukovaný černý louh
- 1 velká keramická nálevka s filtrační látkou a těsněním
- 1 odsávací baňka

Na magnetických míchadlech byly umístěny kádinky s černým louhem a do nich byly dány magnetické tabletky. Za stálého míchání a zahřívání louhu na 80 °C byla do kádinky přilévána acidifikovaná voda s cílem snížit pH na neutrální hodnoty. To, že byla dosažena tato hodnota, bylo možno pozorovat díky prudké reakci v podobě zvýšeného tvoření pěny na povrchu louhu v důsledku vzniku sulfanu. Jednalo se o kritickou část, neboť kdyby byla voda přilévána moc rychle, louh by vypěnil a znečistil by značnou část pracovní plochy, nemluvě o zápachu, který unikající sulfan tvoří.

Jakmile bylo dosaženo neutrálního pH, byla do acidifikované vody, nebo přímo do louhu přidávána kyselina sírová pro urychlení dosažení požadované hodnoty pH 2. Kyselina byla získávána v koncentrované formě a bylo nutné ji ředit.

pH bylo průběžně zjišťováno pomocí lakmusových papírků nebo pomocí pH metru. Jakmile bylo daných hodnot dosaženo, tekutina byla přelita do příslušné nádoby.

Proces byl mnohokrát opakován, jelikož k precipitaci byl určen celý barel černého louhu. V průběhu procesů byla také zahájena filtrace vysráženého ligninu. Na odsávací baňce byla umístěna velká keramická nálevka s filtrem. Nejdříve bylo třeba na dně nálevky vytvořit tzv. ligninový koláč, který fungoval také jako filtrace. Po jeho vytvoření byl vysrážený (precipitovaný) lignin filtrován skrze nálevku. Tento proces trval několik dní, s tím, že filtrování běželo i přes noc.

Po filtraci vznikl v nálevce velký ligninový koláč. Ten bylo třeba umýt. Proces mytí probíhal tak, že ligninový koláč byl z nálevky vyjmut, rozmixován s přidáním acidifikované vody a znovu byl stejným způsobem přefiltrován. Takto se proces opakoval ještě dvakrát, avšak tentokrát byla přidávána pouze destilovaná voda.

Vymytý lignin byl ponechán na vysušení v sušárně při 40 °C. Takto bylo celkem získáno cca 2 kg čistého ligninu.



Obrázek 21 Průběh precipitace ligninu z černého louhu



Obrázek 22 Vzorek ligninu použitý pro experimenty

4.2 Parametry pro výrobu pelet

Samotná výroba pelet není žádnou novou technologií. Dřevní materiál je za pomoci tlaku, upravené vlhkosti a případně přidání aditiv zhutňován, a výsledkem je nový produkt. V případě dřevních materiálu slouží lignin coby pojivo, a to především díky své termoplasticitě.

Avšak v případě lisování samotného ligninu mohou v procesu nastat jisté komplikace, kterým je třeba předejít výběrem vhodných lisovacích parametrů. Ty se týkají jak nastavení listovacího stroje, tak i samotného materiálu. Tyto parametry byly určeny pomocí předloh získaných z jiných výzkumů a provedením experimentálních testů.

Základními lisovacími charakteristikami jsou:

- Tlak
- Rychlost lisování
- Teplota matrice
- Vlhkost materiálu

4.2.1 Tlak

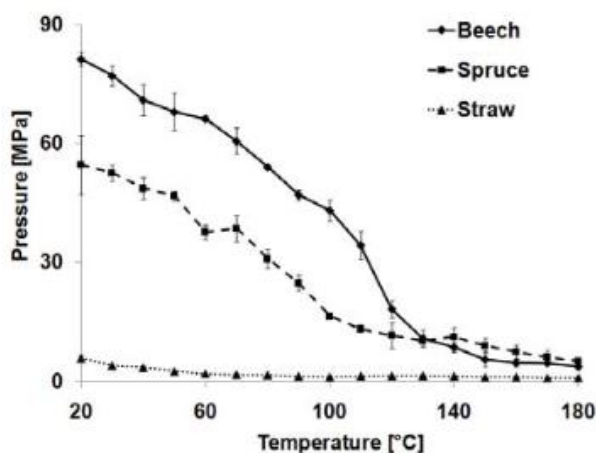
Při stanovení tlaku je třeba brát v potaz jak samotný tlak působící na materiál, tak i čas jeho působení. Dle literatury vzniká při lisování pelet tlak v rozmezí 100-200 MPa. Jedná se však o hodnotu vycházející při použití peletovacích mlýnů. V případě testů prováděných v rámci této práce je princip peletizace spíše podobný briketování, při kterém je tlak lisování podstatně menší. Uváděno je například 10 MPa. Vzhledem k úspěchu jedné z prostudovaných prací (Mardiyati et al. 2021), kde byl využit tlak 50 MPa, a ne úplně optimálním výstupům ligninových pelet v jiné práci (Frodeson et al. 2017), kde bylo v přepočtu využito tlaku 230 MPa, v kombinaci s výsledky předběžných testů, kde nebyl pozorován větší rozdíl na kvalitě pelet při využití tlaku v rozmezí 50-150 MPa, byl výsledný tlak lisování stanoven na 100 MPa. Při dosažení této hodnoty bylo na vzorek dále působeno stejným tlakem po dobu 20 s.

4.2.2 Rychlost lisování

Hodnota rychlosti lisování byla stanovena na 20 mm/min. Jedná se o charakteristiku, u které nebyl v rámci tohoto výzkumu pozorován větší vliv na výslednou kvalitu pelet.

4.2.3 Teplota

Teplota je jedním z nejdůležitějších faktorů při lisování pelet, jak je například uváděno v rešeršovaných pracích (Mardiyati et al. 2021; Pásztor 2020; Frodeson et al. 2017; Stelte et al. 2011). Při stoupající teplotě exponenciálně klesá potřebný tlak k vylicování pelety.

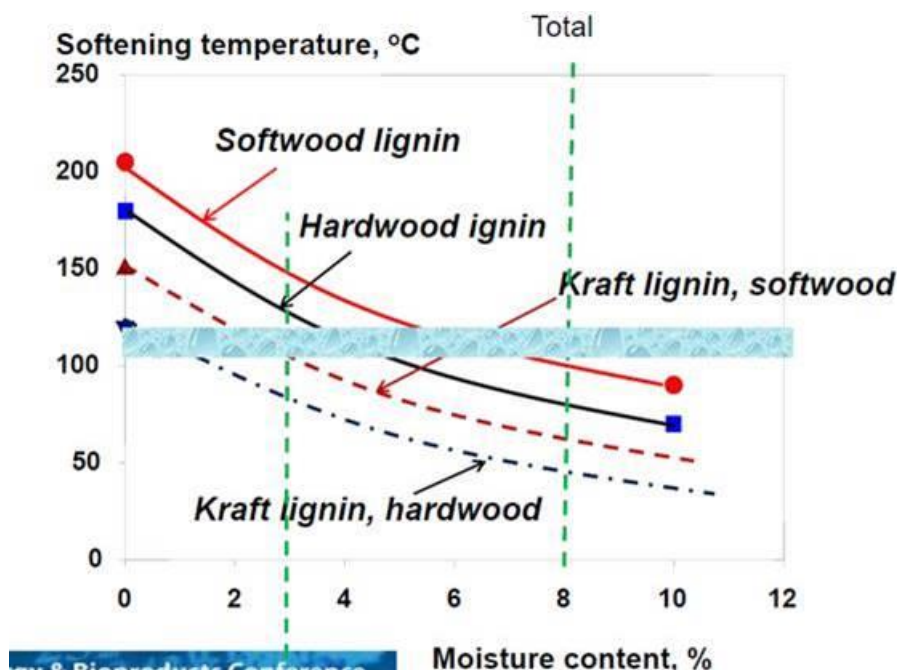


Obrázek 23 Graf závislosti lisovacího tlaku na teplotě matrice při lisování (Stelte et al. 2012)

Při zvažování v návaznosti na vliv vlhkosti materiálu na potřebnou teplotu k plastifikaci ligninu byla teplota matrice stanovena na 100 °C. Té bylo dosaženo ponecháním matrice a podložky v lisu s topným tělesem a regulací teploty. Při prvním měření zde byla matrice ponechána po dobu 45 minut. Při následných pokusech byla doba zkrácena na 10 minut z důvodu již předehřáté matrice. Teplota byla průběžně kontrolována infračerveným teploměrem.

4.2.4 Vlhkost materiálu

Jedná se o další ze stěžejních charakteristik při lisování. Má vliv na teplotu potřebnou k lisování, a tím pádem i na výsledný tlak. Následující obrázek dokládá vliv vlhkosti na potřebnou teplotu k dosažení plastifikace ligninu.



Obrázek 24 Graf závislosti teploty ligninu na jeho vlhkosti pro skelný přechod, převzato od Mondi

Z toho vyplývá, že při 100 °C by mohla být vlhkost vzorku v rozmezí 6-8 %. Možné by bylo vzorek naklimatizovat i na vyšší vlhkost, ale to by pro Mondi nebylo tak zajímavé vzhledem k tomu, že by při zpracování většího objemu by bylo zapotřebí využití více energie pro naklimatizování ligninu. Vlhkost byla po domluvě s pracovníkem Mondi stanovena na ustálenou vlhkost prostředí laboratoře, která činila 4 %, a přidanou vlhkost 8 %. Toho bylo docíleno klimatizováním vzorku v komoře o rel. vlhkosti 90 % při teplotě 25 °C po dobu 1,5 h. Vlhkost byla následně vždy před peletováním kontrolována pomocí vlhkostního analyzátoru MB23 od společnosti Ohaus.

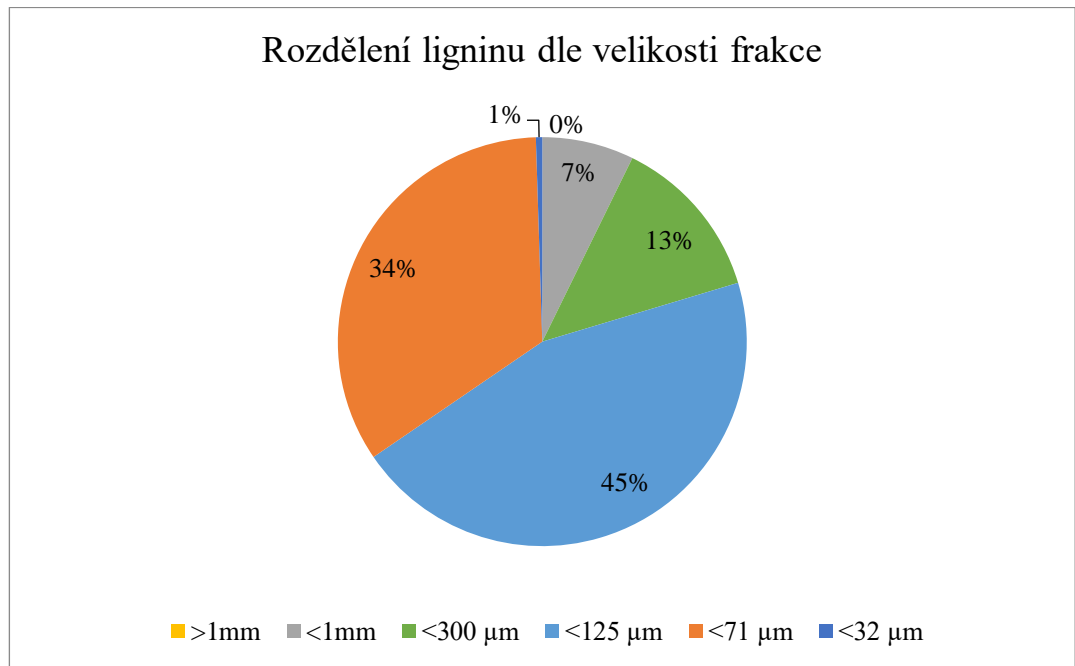
4.2.5 Velikost frakce

Před zahájením lisování byla také měřena velikost frakce ligninových částic. K tomuto měření bylo použito analytického síťovacího stroje AS 200 control. Vzorek byl síťován po dobu 20 minut s amplitudou 1,25 mm/g a průběžným intervalem 40 s. Jedná se o dobu, po které se stroj na 1 s zastaví, aby vzorek mohl ulehnout, a poté zase začne se síťováním.

Amplitudou je myšlena výška, do které se vibrující síť dostává, a tím vyhazuje částice vzorku mírně do vzduchu. Při nastavení nízké amplitudy by vzorek neměl dostatečný prostor

pro orientaci a pohyb po sítu. Pokud by byla moc vysoká, vzorek by byl vyhazován do větších výšek, a měl by tak méně možností propadnout sítím. Dle návodu samotného přístroje je optimálních výsledků často dosahováno v rozmezí 1,2 mm až 1,3 mm.

Celkem bylo sítové analýze podrobena 3400 g vzorku, požitého jak pro předběžné experimenty, tak i pro výrobu pelet použitých pro testování. Celkové rozdělení frakce je možné vidět na následujícím grafu.



Obrázek 25 Graf rozdělení frakce v rámci vstupního materiálu

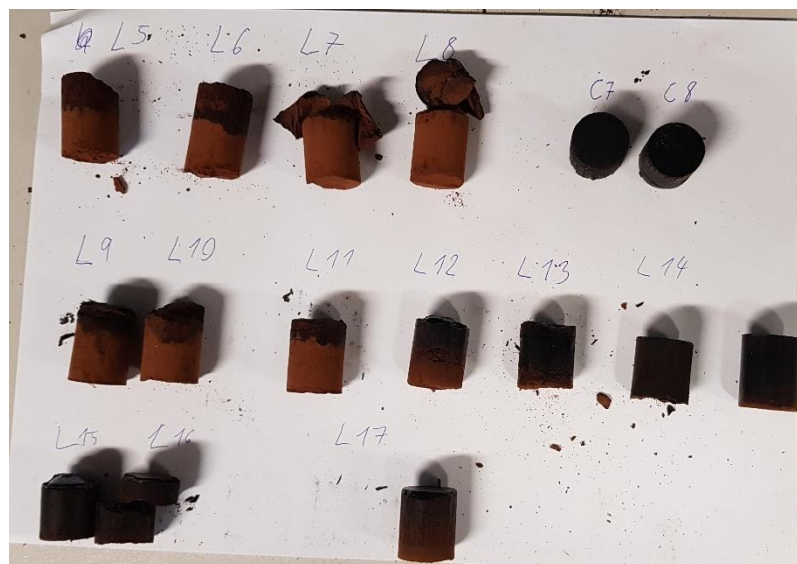
4.3 Výroba pelet

Výroba pelet byla podstoupena ve dvou fázích procesu. První byly uskutečněny předběžné experimenty, které byly porovnány s literaturou a předcházely druhé fázi, kterou byla samotná výroba vzorků pro výzkum. V rámci této první fáze byly zkoušeny metody výroby s matricí o průměru 20 mm. Parametry byly následující:

Tabulka 2 Parametry lisování předběžných experimentů

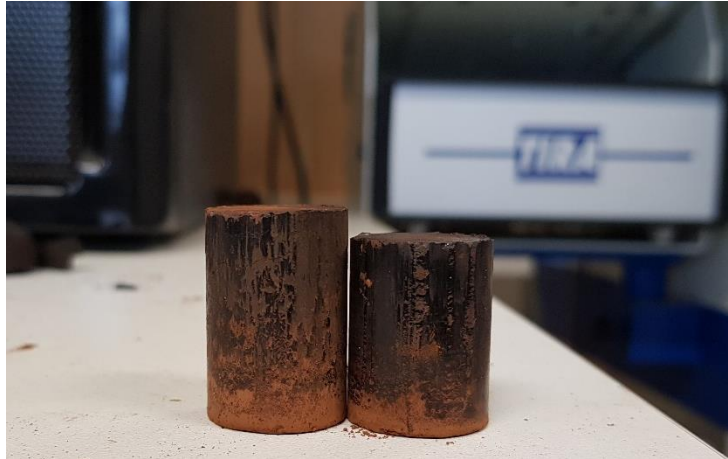
plisování (MPa)	Vlisování (mm/min)	t _{matrice} (°C)	W _{abs} (%)
50	10	0	22
100	20	4	100
150	30	8	120
200	40		

Výsledkem bylo 25 více či méně zdařilých vzorků pelet, jak je možné vidět na následujícím obrázku.



Obrázek 26 Vzorky předběžných experimentů

Obecně lze říci, že lepších výsledků bylo dosaženo při zvýšené vlhkosti a teplotě, než třeba při zvýšení tlaku.



Obrázek 27 Ukázka zdařilých vzorků v rámci předběžných experimentů

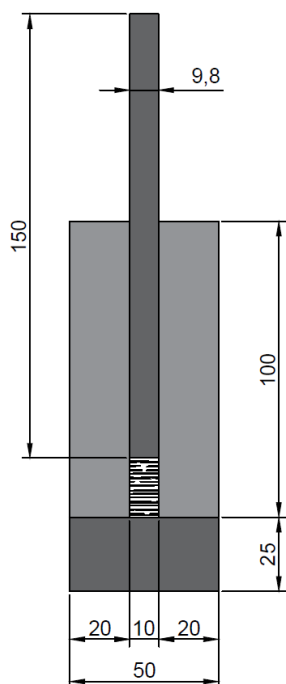
Na konec těchto experimentů bylo vyzkoušeno zpracování části vzorků v malém paletovacím lisu PL 150 od firmy Vše pro pelety s.r.o. se statickou talířovou maticí o velikosti lisovacích otvorů 8 mm a se dvěma rotujícími rolnami. Nejprve lis produkoval rozpadavé nespojené pelety. Po prvotním zahřátí však začal produkovat menší densifikované tabletky, které by se za pelety mohly považovat, ovšem po úplném zahřátí došlo k ucpání matrice a spálení části materiálu.



Obrázek 28 Ucpání malého peletovacího lisu

Vzhledem k tomu, že peletování v jednopenetovacím lisu zabírá značné množství času, byly tyto předběžné experimenty dobrým základem pro produkci finálních pelet, jelikož byly zjištěny slepé cesty.

Finální výroba pelet v druhé fázi probíhala v upraveném jednopeletovacím lisu sestávajícím ze tří částí: matrice, pístu a podložky. Po předběžných experimentech, které předcházely samotné výrobě, a po porovnání s literaturou byl zvolen průměr otvoru matrice 10 mm a velikost pístu 9,8 mm. Jednalo se o průměr dostupný v laboratorním zařízení a zároveň splňující normou dané požadavky na velikost pelet. Bližší rozměry matrice jsou zobrazeny na obrázku č. 29.



Obrázek 29 Řez jednopeletovacím lisem



Obrázek 30 Průběh lisování vzorku

Souhrn výsledných parametrů lisování je zobrazen v tabulce č. 3. Vytvořeny byly 4 druhy pelet s proměnnou teplotou lisování nebo vlhkostí ligninu.

Tabulka 3 Vybrané lisovací parametry

Výsledné parametry lisování		
P_{lisování}	100 MPa	
V_{lisování}	20 mm/min	
t_{matrice}	22 °C	100 °C
W_{abs}	4 %	8 %

Průběh peletování

Připravená matrice na podložce byla umístěna do prostoru lisování. Ligninový prášek o stanovené vlhkosti a hmotnosti 2 g byl na složeném filtračním papírku vsypán do otvoru matrice. Vzhledem k tomu, že přípravné experimenty ukázaly, že zanechání malých frakcí ligninu po délce vnitřní stěny otvoru matrice může vést ke zvýšenému tření mezi maticí a pístem, a v důsledku toho mít značný vliv jak na podobu výsledné pelety, tak případně dokonce vést k zalepení pístu a obtížného vyprošťování, byl prášek po vsypání upěchován přípravkem sestávajícím z dřevěné tyčky a kousku molitanové pěny. Tím došlo k očištění stěn a předběžnému lehkému stlačení.

Následně byl do matrice vložen píst a vše bylo vsunuto pod rameno zkušebního trhačího stroje Tiratest 2850 S.

V nastavení softwaru Tiratest byla použita zkušební metoda dlouhodobé tlakové zkoušky, která umožňuje po samotném stlačení i další udržení požadovaného tlaku. Dle nastavených parametrů byly vyrobeny celkem čtyři druhy pelet po třiceti kusech. Deset od každé varianty bylo využito pro testování rozpustnosti a dvacet od každé varianty pro simulaci dopravních podmínek. Průměrný čas na vytvoření jedné pelety včetně přípravných kroků jako jsou čištění matrice a vážení a příprava vzorku se pohybovala v rozmezí 7-15 minut v závislosti na druhu zkušební vzorku. Nejvíce času zabíralo nahřívání matrice či měření vlhkosti. lo zejména o nahřívání matrice, či měření vlhkosti ligninu.

4.4 Hustota

Hustota byla vypočítána ze vztahu mezi hmotností a objemem pelety. Objem byl vypočítán na základě měření rozměrů pelety za pomoci posuvného měřidla. Hustota byla vypočítána dle vzorce:

$$P = \frac{m_p}{V_p} * 1000$$

P – Hustota pelety (kg/m³)

m_p – hmotnost pelety (g)

V_p – objem pelety (cm³)

4.5 Rozpustnost pelet

Metoda testování byla převzata od společnosti Mondí a její prvotní provedení bylo uplatněno na peletách vycházejících z předběžných experimentů.

Testováno bylo vždy 10 pelet od každého druhu a vždy bylo testováno 8 pelet najednou.

Samotný proces vyžadoval následující vybavení:

- 8 malých uzavíratelných nádob
- 80 malých skleněných kuliček
- 8 filtračních papírků
- 1 Büchnerovu nálevku
- 1 odsávací baňku s těsněním
- 40 ml M NaOH
- 40 ml H₂O

Vzorky byly naváženy s přesností čtyř desetinných míst, přeneseny do polyethylenových lahvíček o objemu 50 ml a označeny. Do jedné sady ampulek čítající 5 ks bylo přidáno pipetou přesně odměřených 10 ml destilované vody a do sady druhé stejné množství 1M NaOH. Jako mlecí náplň bylo vždy použito 10 skleněných kuliček o průměru 5 mm. Stupeň zaplnění mlecího prostoru mlecími tělisky tak činil cca 30 %. Vzorky byly ponechány na třepače PSU 10i po dobu 20 hodin.

Frekvenci kmitů a jejich amplitudu je třeba nastavit tak, aby se skleněná náplň pohybovala v celém objemu kapaliny a nedocházelo pouze k jejímu převalování po dně polyethylenové nádoby.

Rozpuštění vzorku v rozpouštědle bylo dosaženo po 20 hodinách, kdy frekvence otáček byla nastavena na 280 ot/min.

Následně byly ampulky se vzorky otevřeny, skleněné kuličky vyjmuty a obsah ampulky byl filtrován skrze filtrační papír o plošné hmotnosti 88 g/m², průměru 55 mm a záchytu částic do 11 μm.

Po filtraci byly pevné části zachycené filtrem i s papírem vysušeny v sušící komoře na 105 °C a nakonec zváženy a vyhodnoceny. Z hlediska značení vzorků bylo provedeno upřesnění tím způsobem, že krom klasického A, B, C, D byly vzorky rozpouštěné v H₂O označeny číslem 1 a vzorky rozpouštěné v NaOH číslem 2.



Obrázek 31 Průběh zkoušky rozpustnosti na orbitální třepačce

4.6 Mechanická odolnost při dopravě

Dle normy ČSN EN ISO 17831-1 je možné testování vlivu přepravních podmínek pro zjištění mechanické odolnosti pelet. Principem této metody je zkoušení pelet v prachuvzdorném bubnu s vnitřní přepážkou pro promíchávání pelet a s hnacím mechanismem. Potřebné množství vzorku je stanoveno na 2 kg s tím, že v rámci jednoho testování je použito (500 ±10) g. Pelety jsou za určitých otáček (50 ±2) ot/min protáčeny v bubnu a vystaveny mechanickému namáhání. Nakonec jsou pelety síťovány a váženy pro dosažení výpočtu mechanické odolnosti. Pokud je hodnota mechanické odolnosti nad 97,5 %, je stanovena mez opakovatelnosti na hodnotu 0,3 %, pokud pod 97,5 %, je tato mez stanovena na 2 %. Jde o hodnotu rozdílu dvou výsledků jdoucích po sobě ve stejné laboratoři za stejných podmínek, o kterou se měření nesmí lišit.

Odolnost je považována za vysokou při dosažení hodnoty nad 80 %, střední, když je v rozmezí 70 až 80 %, a nízkou, když je pod 70 % (Colley et al. 2006).

Vzhledem k tomu, že pelety byly vyráběny za laboratorních podmínek, bylo pro tento experiment využito níže uvedené metody.

Smyslem experimentu má být zjištění chování pelet při simulovaných podmínkách dopravy, ideálně při zjištění velikosti frakce, která se od pelet oddělila. Po domluvě byla vybrána metoda s využitím analytického síťovacího stroje AS 200 control.

Vzorky pelet byly nejprve proudem vzduchu zbaveny prachových částic, které by se na ně mohly v průběhu přenosů a skladování před provedením experimentu uchytit. Takto očištěné pelety byly zváženy, stejně tak i síta před samotným experimentem. Vážení probíhalo na analytickém vážicím zařízení AS 82/220.R2.



Obrázek 32 Analytický síťovací stroj AS 200 control

Pro zjištění mechanické odolnosti a případného složení jednotlivých frakcí bylo použito separačních sít o velikostech mřížky 1 mm, 300 μm , 125 μm , 71 μm a 32 μm . Vzhledem k menšímu počtu pelet v zařízení nebylo povahou zkoušky testování mechanické odolnosti při narážení do ostatních pelet, ale pelety měly narážet při testování do síta. K narušování struktury a rozpadu pelet by mělo tedy docházet tímto. Pelety byly vloženy do vrchního síta a celá konstrukce byla zajištěna horním proskleným víkem.

Experiment probíhal vždy pro množství 10 pelet po dobu 20 minut s intervalem 30 s a amplitudou 2 mm. Stěžejním parametrem byla právě amplituda, která byla nastavena tak, aby vzorek nenarážel přímo do skleněného víka, ale zároveň aby dopadal s co největší možnou rychlostí na vrchní síto. Po této zkoušce byla síta i se vzorky zvážena a vyhodnocena.

Mechanická odolnost byla vypočítána pomocí vzorce:

$$DU = \frac{m_A}{m_E} * 100$$

DU – mechanická odolnost (%)

mE – hmotnost pelet před měřením (g)

mA – hmotnost přesítovaných pelet po měření (g)

Výpočet pro každý ze dvou zkušebních podílů se provádí na dvě desetinná místa a do protokolu se průměrný výsledek ze dvou zkušebních podílů zaokrouhlí na nejbližší 0,1 %. Samotná DU tedy reprezentuje procento částí pelet, které zůstaly větší než 1 mm po vystavení mechanickému namáhání v sítu o určitých parametrech.

4.7 Statistické zpracování dat

Naměřená data hustoty a rozpustnosti byla hodnocena pomocí popisné statistiky, tedy aritmetického průměru, minima, maxima, směrodatné odchylky a variačního koeficientu. To bylo provedeno v programu MS Excel. Pro vyhodnocení statistické významnosti při porovnání variant vzorků bylo použito jednosměrné analýzy rozptylu ANOVA a následného Tuckeyova HSD testu na hladině významnosti 0,05 za použití programu Statistica.

5 Výsledky

V této kapitole jsou prezentovány výsledky experimentů popsanych v metodické části práce.

5.1 Optimalizace výroby pelet

Na základě charakteristik lisování byly vytvořeny čtyři druhy pelet. Proměnné byly obsah vlhkosti a teplota lisování. Následující tabulka popisuje základní označení vzorků pelet:

Tabulka 4 Shrnutí variací vzorků a lisovacích parametrů

Označení variant	A	B	C	D
w_{abs}	4 %	4 %	8 %	8 %
$t_{matrice}$	22 °C	100 °C	22 °C	100 °C

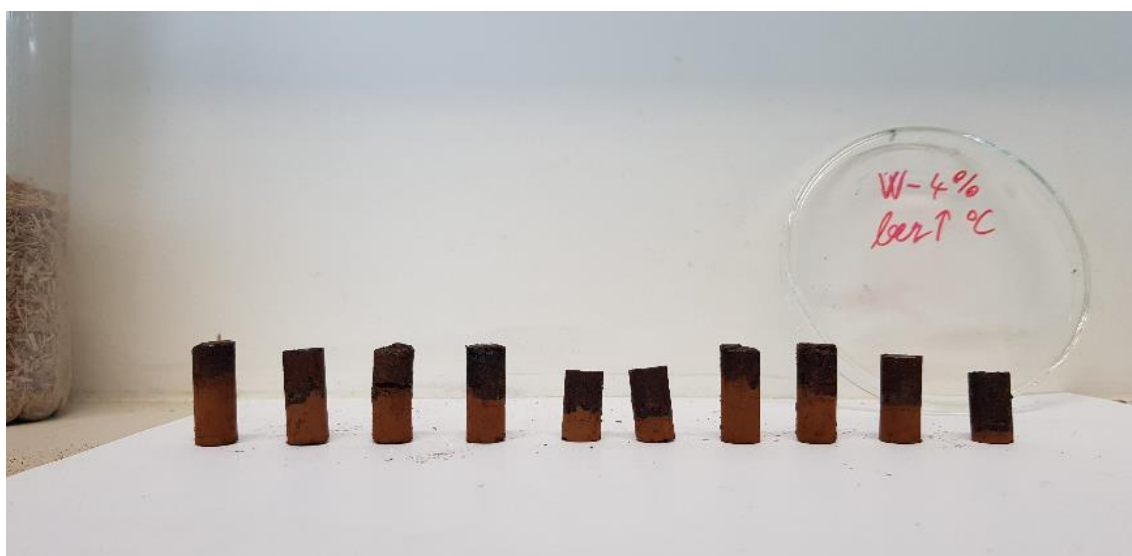
Při použití daných parametrů lisování bylo možné vytvořit nehomogenní pelety, které je možné vyrábět opakovaně. Je však potřeba zajistit stejné výrobní podmínky pro každou z pelet. Předběžné experimenty ukázaly, že pokud matrice není vyčištěna a připravena na peletování, výsledná peleta postrádá pevnou strukturu a rozpadá se. Jedním z obtížných jevů během výroby pelet byl fakt, že při vytlačování pelety z matrice po lisování nebylo dosaženo při postupném navýšení tlaku postupného vytlačení pelety. Síla použitá pro vytlačení se kumulovala, až došlo k jejímu náhlému uvolnění, v důsledku čehož se odlomil kus spodní části pelety. Tomu to by bylo možné zabránit přidáním aditiv s lubrikačním účinkem, ale jelikož by toto ošetření mohlo mít vliv na výsledky dalších experimentů, byla tato skutečnost brána pouze jako součást procesu lisování.

V závislosti na variantě pelety bylo možné pozorovat nedokonalý skelný přechod ligninu v podobě barevného přechodu, který dosahoval světlejší barvy vstupního materiálu směrem od lisovací podložky. Tmavá zóna tedy značí, že bylo dosaženo potřebných teplot pro plastifikaci ligninu.

5.1.1 Varianta A

- Vlhkost vstupního materiálu: 4 %
- Teplota matrice: 22 °C

U pelet vyráběných tímto způsobem byl pozorován největší barevný přechod a v porovnání s ostatními variantami nejmenší zhuštění a nejmenší podíl skelného přechodu ligninu. U pelet docházelo k častějšímu odlamování menších částí při vyjmutí pelety z matrice, a u některých vzorků docházelo ke zlomu v místě přechodu plastifikovaného a neplastifikovaného ligninu. Pozorována je také jistá výšková variabilita.

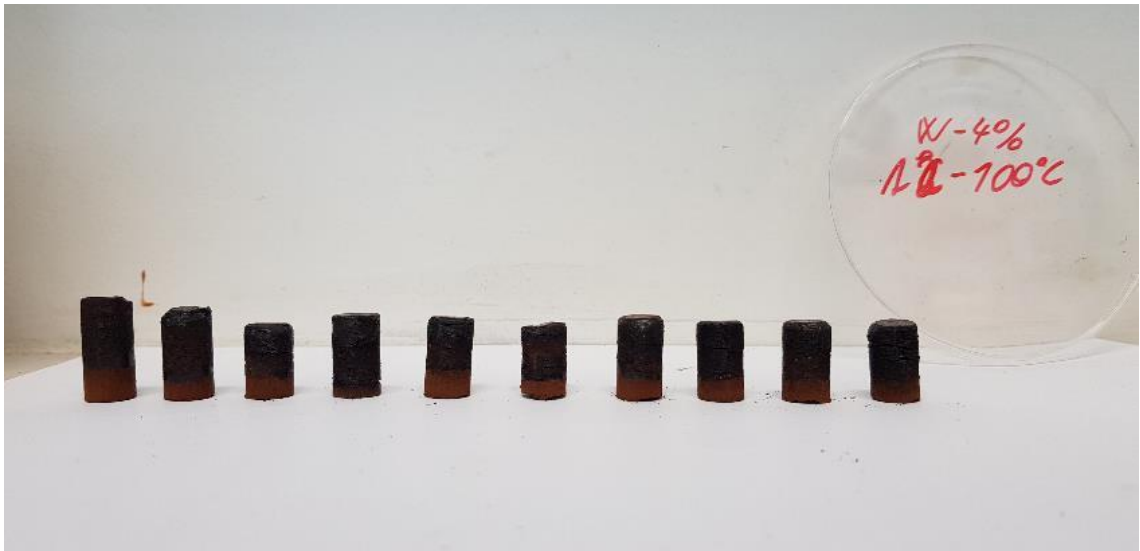


Obrázek 33 Pelety varianty A

5.1.2 Varianta B

- Vlhkost vstupního materiálu: 4 %
- Teplota matrice: 100 °C

U pelet varianty B byl pozorován větší podíl skelného přechodu ligninu. Výroba byla stabilnější a docházelo k většímu zhuštění materiálu. K rozpadání při vysunutí pelety docházelo spíše zřídka. Pozorována je také jistá výšková variabilita v rámci jednotlivých pelet.

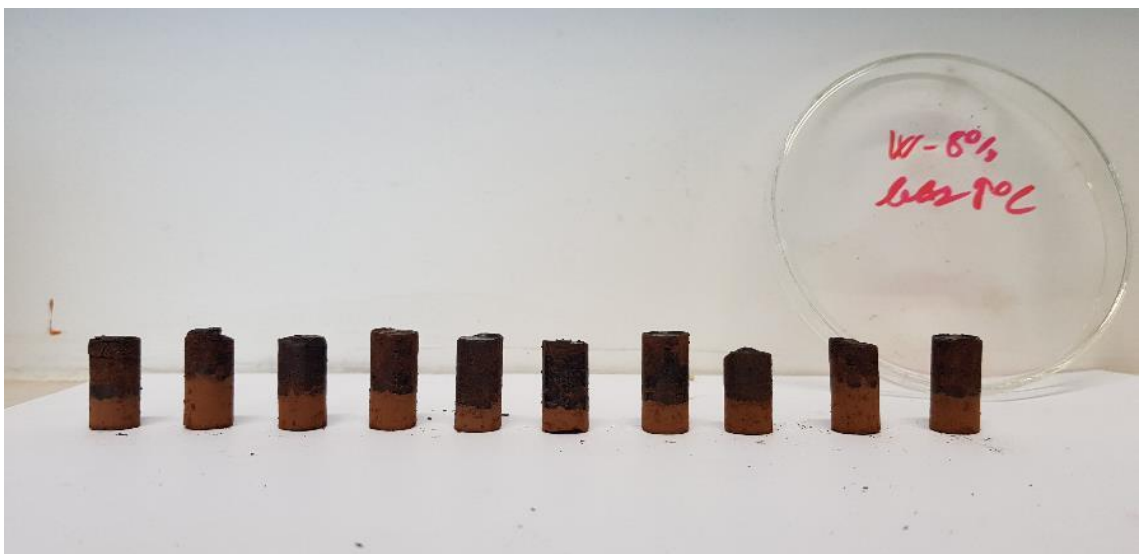


Obrázek 34 Pelety varianty B

5.1.3 Varianta C

- Vlhkost vstupního materiálu: 8 %
- Teplota matrice: 22 °C

U pelet vyráběných tímto způsobem byl pozorován podíl skelného přechodu ligninu přibližně do 2/3 pelety. Výroba byla stabilnější a docházelo k většímu zhuštění materiálu než u varianty A, ale k menšímu než u variant B a D. Při vyjmutí pelety z lisu docházelo u některých vzorků k menšímu drobení v části styku pelety s pístem. Pozorována je opět jistá výšková variabilita mezi vzorky.

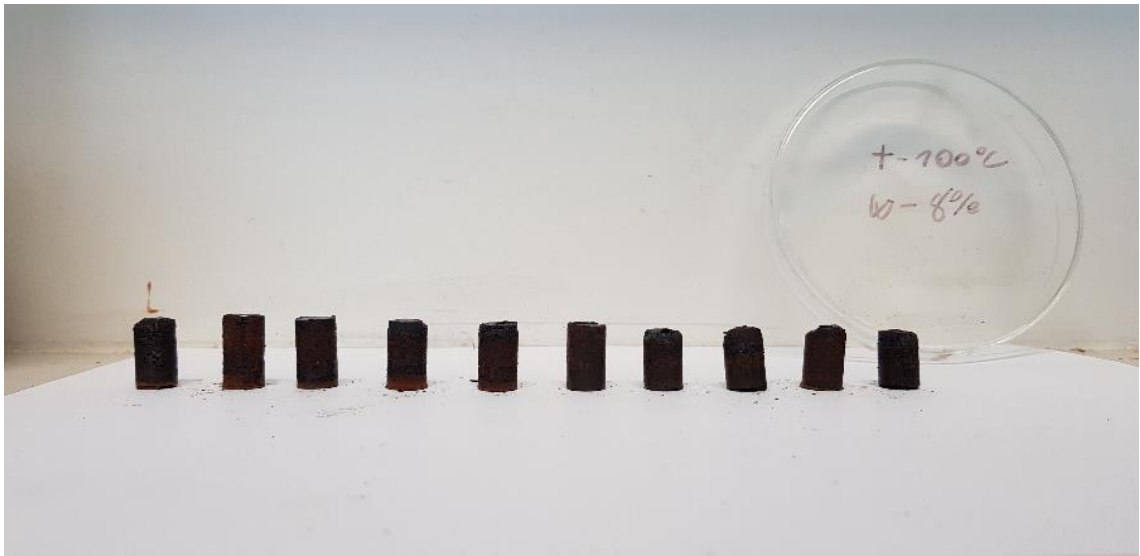


Obrázek 35 Pelety varianty C

5.1.4 Varianta D

- Vlhkost vstupního materiálu: 8 %
- Teplota matrice: 100 °C

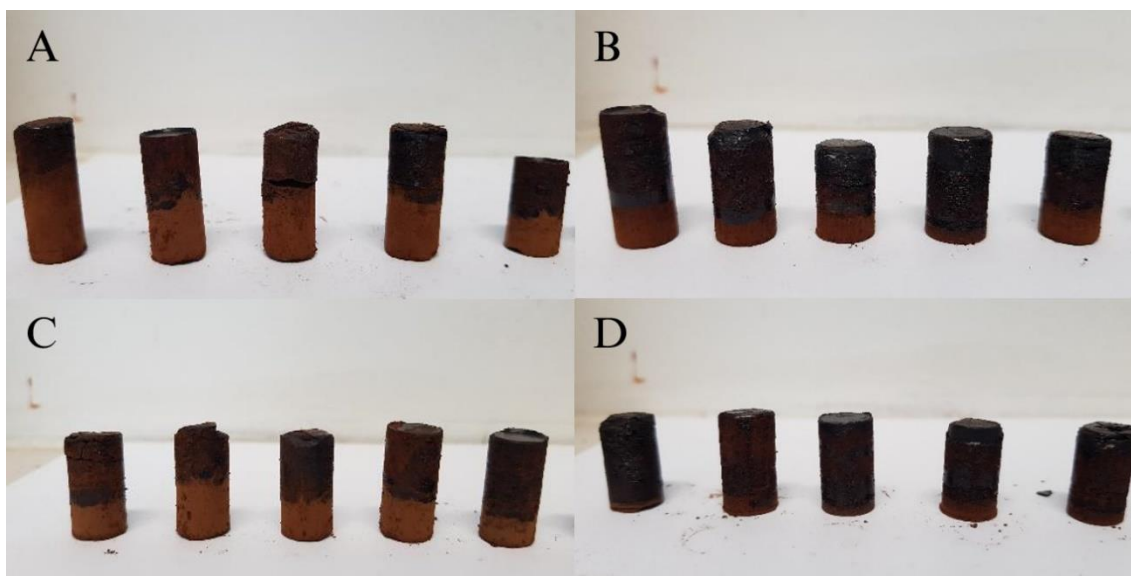
Kombinace zvýšené vlhkosti a teploty vedla u těchto pelet k dokonalém, či téměř dokonalému skelnému přechodu ligninu. Pelety byly vyráběny téměř bez odlupování spodní části při vytlačování po lisování. Byla zde však zaznamenána jistá křehkost při manipulaci s nimi, a to zejména v horní části pelety. Pozorována je stále jistá výšková variabilita v rámci jednotlivých vzorků.



Obrázek 36 Pelety varianty D

5.1.5 Porovnání všech variant

V rámci porovnání všech variant dohromady je jasně patrný rozdíl v podílu skelného přechodu v rámci pelety vůči části, která jej nedosáhla. Teplota při lisování tedy nepřesáhla hranici 100 °C a více. Každá z variant se liší od ostatních v jednom nebo ve dvou parametrech lisování. Varianta A také vykazovala menší míru stlačení po dosažení požadovaného tlaku než ostatní varianty.



Obrázek 37 Porovnání variant A, B, C, D

Při porovnání vzorků A se vzorky B a C, se kterými se liší buď ve vlhkosti vstupního materiálu, nebo v teplotě lisování, je jasně patrné, že pokud by byla hodnocena zejména úspěšnost transformace pelety, je možné považovat teplotu lisování za důležitější faktor. Pokud jsou však oba z těchto parametrů v kombinaci v rámci peletování, je zřejmé, že je možné dosáhnout ještě lepších výsledků, jak ukazuje varianta D. Oproti ostatním vzorkům ovšem u varianty D byla pozorována zmíněná křehkost většiny vzorků. Některé z pelet však i v rámci této varianty nevykazovaly známky rozpadavosti při běžné manipulaci a z hlediska vnějšího pozorování by se dalo říct, že transformace bylo dosaženo v rámci celého objemu pelety, a tedy se podařilo vyrobit homogenní peletu (viz obrázek č. 38).



Obrázek 38 Bližší pohled na pelety varianty D

Ke skelnému přechodu a tvorbě pelety sice dochází v rámci krátkého časového intervalu, ale i tak se jedná o postupný proces prováděný ve vrstvách. To je možné sledovat zejména na vzorcích varianty D, kde jsou vrstvy pozorovatelné na povrchu vzorků.



Obrázek 39 Zobrazení vrstev pelet varianty D

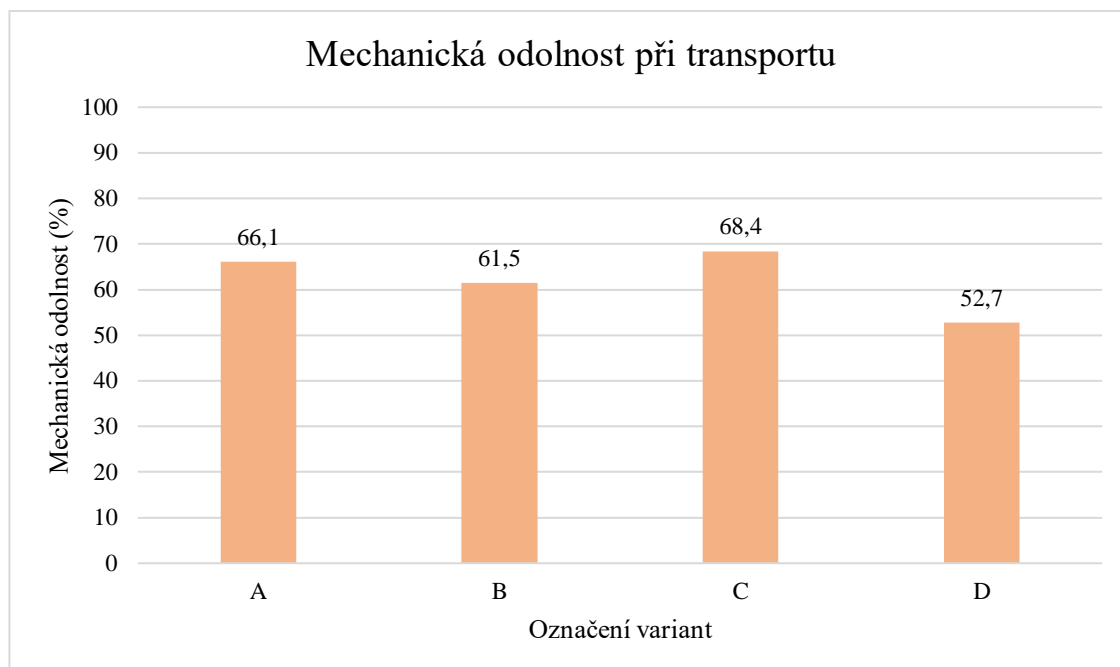
5.2 Mechanická odolnost

Dle metodického postupu bylo dosaženo určitého výsledku testování mechanické odolnosti pelet. Po rozpadu pelet v síťovacím stroji bylo možno určit hodnotu mechanické odolnosti zvážením vzorků větších než 1 mm, viz první řádek hodnot tabulky č. 5. V rámci tohoto měření bylo také možno pozorovat rozložení velikosti frakce, na které se pelety rozpadaly.

Tabulka 5 Shrnutí mechanické odolnosti a velikosti frakce rozpadlých pelet

Shrnutí mechanické odolnosti a rozložení frakce (%)				
Označení vzorků	A	B	C	D
>1 mm	66,1	61,5	68,4	52,7
<1 mm	13,9	23,9	14,3	28,6
<300 μm	11,3	6,2	8,3	10,2
<125 μm	5,5	5,3	4,8	4,0
<71 μm	2,6	2,6	2,7	3,0
<32 μm	0,2	0,2	0,2	0,5

Každá varianta byla testována dvakrát a pro srovnání průměrných hodnot mechanické odolnosti bylo využito sloupcového grafu.



Obrázek 40 Graf porovnání mechanické odolnosti při transportu mezi variantami A, B, C, D

Pelety vykazovaly mechanickou odolnost v rozmezí 50 až 70 %. Při srovnání vzorků A se vzorky B a C, které se s první variantou lišily vždy v jednom parametru, lze pozorovat negativní vliv teploty lisování na mechanickou odolnost, a zároveň spíše pozitivní vliv zvýšené vlhkosti. Tvrzení o vlivu teploty je možné potvrdit při srovnání pelet A a C, u kterých bylo využito nižších lisovacích teplot a vykazovaly celkově vyšší odolnost. Byť vyšší vlhkost mohla pozitivně ovlivnit výsledky testování pelet, v kombinaci se zvýšenou teplotou u varianty D byl pozorován naopak značný pokles mechanické odolnosti.

Z hlediska hodnocení v rámci norem by celková odolnost takto vyrobených pelet měla být považována za nízkou, jelikož její hodnoty jsou všechny pod 70 %.

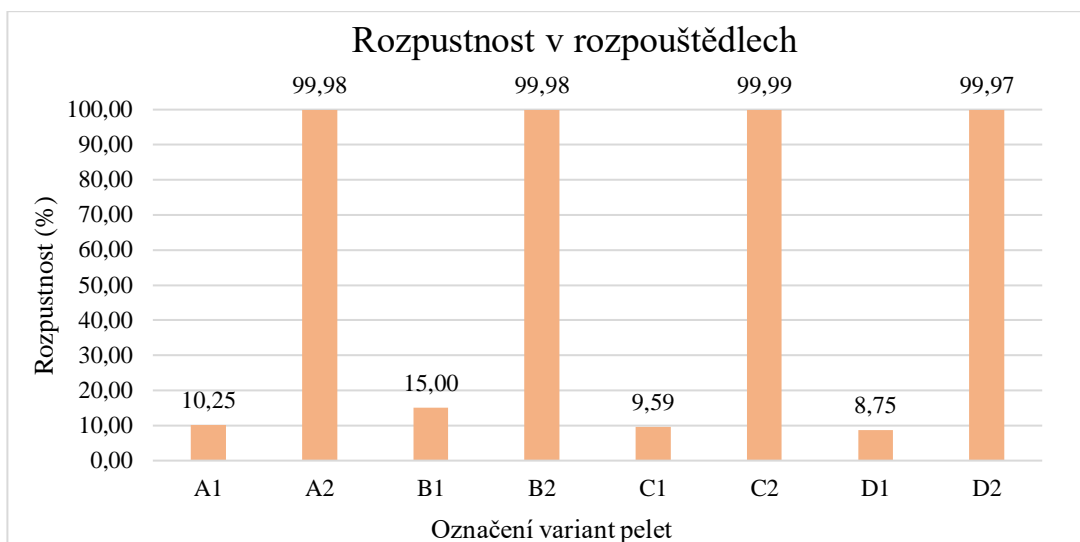
Z hlediska meze opakovatelnosti byla podmínka splněna u všech variant kromě varianty A, a to o 0,1 %, jak dokládá následující tabulka.

Tabulka 6 Porovnání výsledků z hlediska meze opakovatelnosti

Mechanická odolnost (%)								
Ozn.	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
DU	67,2	65,1	61,5	61,4	67,6	69,3	53,5	52,0

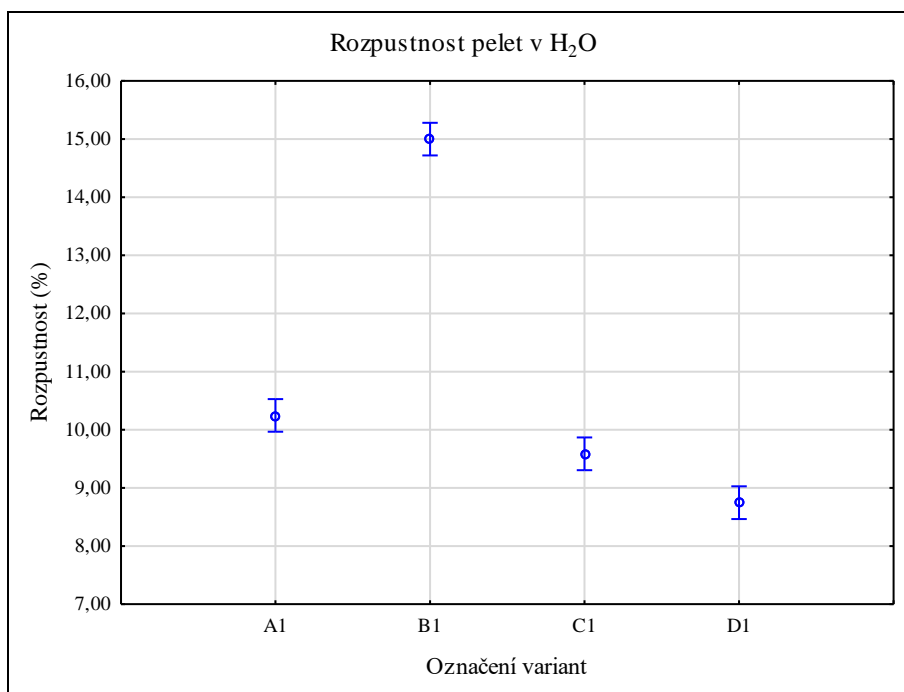
5.3 Rozpustnost

Rozpuštění v zásaditém roztoku 1M NaOH se ukázalo být efektivnější variantou, než v případě H₂O, jelikož byl rozpuštěn prakticky celý objem pelety. Vzhledem k tomu, že NaOH je využito při samotné alkalické delignifikaci v rámci procesů vaření, nejedná se o překvapivý výsledek. Z porovnání vzorků č. 2 tedy nelze usuzovat, že by na rozpustnost ligninu měly nějaký vliv zvolené parametry lisování.



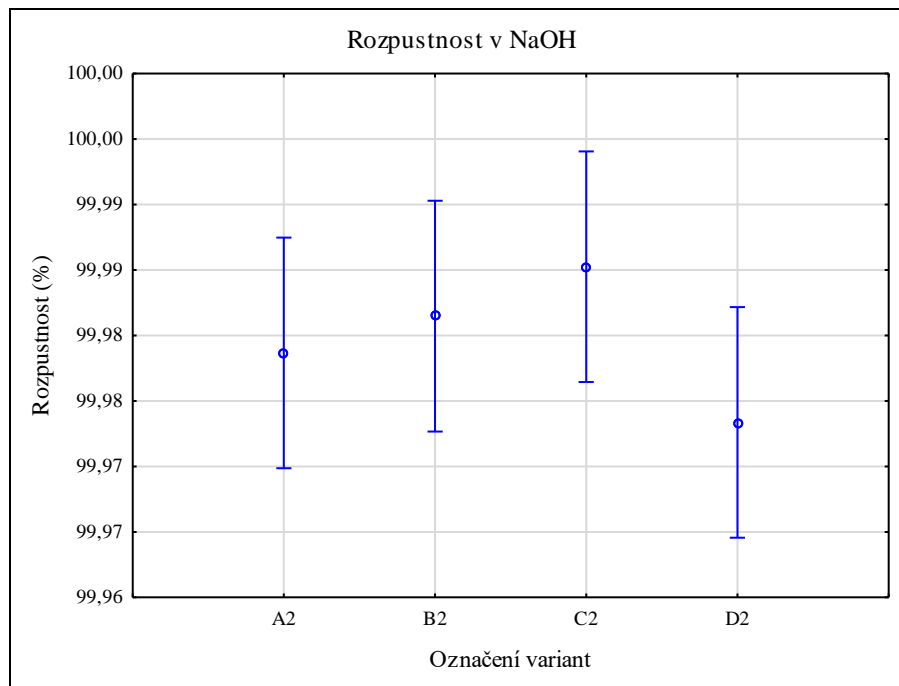
Obrázek 41 Graf porovnání rozpustnosti v H₂O a NaOH

v H₂O byla naměřena v rozmezí 8 až 11 % pro varianty A, C, D. V rámci varianty B hodnoty dosahovaly kolem 15 %. V rámci hodnocení byla prokázána statistická významnost měření.



Obrázek 42 Graf porovnání rozpustnosti pelet v H₂O

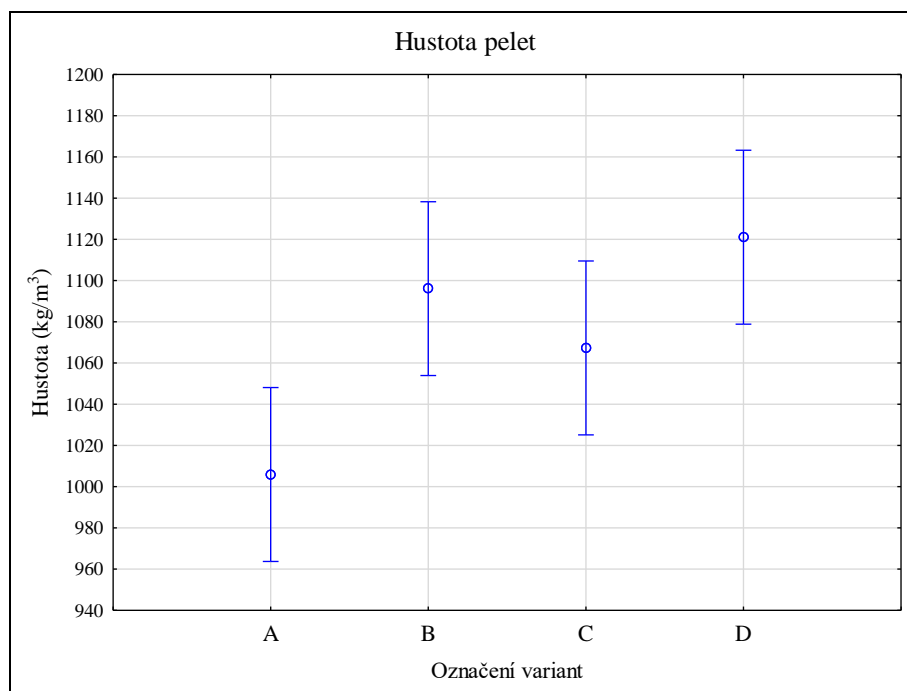
Rozpustnost v NaOH se pohybovala okolo 99,9 %. Byl tedy rozpuštěn prakticky celý objem pelety. Vzhledem k velice přesnému měření se v rámci statistického zpracování vyskytla značná odchylka při porovnání vzorků v rámci jednotlivých variant viz obrázek č. 43. Statistická významnost zde nebyla prokázána.



Obrázek 43 Graf Porovnání rozpustnosti pelet v NaOH

5.4 Hustota

Ligninové pelety dosahovaly hustot v rozmezí 957 až 1248 kg/m³. Průměrně nejnižších hodnot dosahovaly pelety varianty A, nejvyšších pak pelety varianty D. V rámci variant B a C se jednalo o obdobné výsledky. Do jisté míry se tedy ukázalo, že lisovací parametry měly vliv na účinek zvýšení hustoty pelet. Z hlediska statistického vyhodnocení byla prokázána statistická významnost měření.



Obrázek 44 Graf porovnání hustot pelet jednotlivých variant

Tabulka 7 Statistické vyhodnocení hustoty

Vyhodnocení hustoty					
Označení vzorků	Průměr (kg/m ³)	Minimum (kg/m ³)	Maximum (kg/m ³)	Směrodatná odchylka (kg/m ³)	Variační koeficient (%)
A	1006	957	1086	40,6	4,0
B	1096	960	1248	89,8	8,2
C	1067	1042	1113	24,9	2,3
D	1121	1085	1193	39,4	3,5

6 Diskuse

V následující části jsou diskutovány dosažené výsledky této práce s pracemi jiných autorů.

6.1 Optimalizace výroby pelet

Z důvodu nedostatku odborných prací v oblasti výroby pelet čistě z ligninu není stále definován jasný postup, jakým by bylo možné vytvořit perfektní peletu z ligninu. Určité výzkumy však existují a je možné učinit porovnání.

Při tvorbě pelet jsou důležité zejména parametry lisování, jak z hlediska použité technologie, tak z hlediska materiálových charakteristik. V této práci byla zaměřena pozornost především na vliv teploty matrice a vlhkosti ligninu jakožto stěžejních faktorů. Obecně jsou z hlediska peletování za stěžejní faktory považovány, krom již zmíněných dvou, také velikost frakce, šířka otvorů v matrici a lisovací tlak (Stelte et al. 2012).

Vlhkost

Za optimální absolutní vlhkost dřevního materiálu při lisování je v práci Stelte et al. (2012) považována vlhkost v rozmezí 5 až 10 %. Výzkum Nielsen et al. (2009) pak ukazuje, že pro buk je toto rozmezí spíše od 6 do 10 % a v práci Stelte et al. (2011) pro borovici lesní je to spíše kolem 10 %.

Při porovnání pelet vyrobených za využití 4 % a 8 % vlhkosti je možné uvést potvrzení, že pelety za zvýšení tohoto parametru vykazovaly lepší výsledky. V porovnání s ostatními materiály se jedná o vcelku nízké hodnoty. Například pro peletování slámy obecně je v práci O'Dogherty a Wheeler (1984) stanovena optimální vlhkost 15 %. Pro ječmen pak tomu je například 19-23 %. (Serrano et al. 2011)

Teplota

Teplota peletování je faktor, který není v peletovacím procesu ovlivněn přímo, ale vzniká třením mezi biomasou a matricí, kterou je biomasa protlačována. V peletovacích lisech se tato teplota pohybuje kolem 100 °C.

V práci Serrano et al. (2011) byl při teplotě lisování 75-100 °C lignin plastifikován a bylo dosahováno největší houževnatosti. Zároveň je však zmíněno, že teplota nad 100 °C způsobí odpařování vody při lisování a peleta se tak stává křehkou. Jednalo se sice o peletování za laboratorních podmínek, ale použitým materiálem byla sláma, a je zde tedy možná odlišnost od dřevního materiálu.

Vzhledem k tomu, že i při lisování pelet v jednopeletovacím lisu dochází k tření a zvýšení teploty, v kombinaci s teplotou matrice 100 °C by se mohlo jednat o důvod, proč jsou pelety varianty D křehké a nevykazují takovou mechanickou odolnost jako ostatní varianty. Také lze konstatovat shodu většího vlivu teploty lisování na plastifikaci ligninu než vlivu tlaku.

Velikost frakce

Dle práce Stelte et al. (2011) je dosahováno většího tření materiálu se zmenšující se velikostí frakce v důsledku celkové větší kontaktní plochy mezi materiálem a stěnou lisovací komory.

Některé práce také uvádějí vliv na výslednou hustotu pelet. Například práce Kaliyan a Morey (2006) uvádí, že se snižující se velikostí frakce stonků kukuřice roste hustota pelety. Dle výzkumu Mani et al. (2006) byl tento trend potvrzen i u vzorků ječmene či prosa. Rozdílných výsledků však bylo dosaženo v práci Serrano et al. (2011), kde se se snižující se velikostí frakce vzorků borovice hustota naopak snižovala. Dle práce Stelte et al. (2012) by tato neshoda měla být způsobena rozdílným způsobem lisování, kdy bylo použito buď komerčních lisů, nebo laboratorních jednopeletovacích lisů.

Vzhledem k tomu, že tření materiálu s lisem je považováno za důležitý faktor při tvorbě tepla v rámci peletování a velikost frakce má na tuto charakteristiku vliv, mohlo by se tedy jednat o kombinaci vysvětlující neúplný skelný přechod ligninu ve spodních částech pelety. S konzultanty z Mondi jsme měli spíše tendenci si myslet, že plastifikace by měla probíhat odspodu. Částice v horní části pelety však byly vystaveny větší míře pohybu, a tím pádem i tření se stěnou peletovací komory, než částice ve spodní části, kde k pohybu tolik nedocházelo.

Tlak

Vliv zvýšeného tlaku na vstupní surovinu je zřejmý. Se zvyšujícím se tlakem roste hustota a dochází ke zlepšení mechanických vlastností, jako například odolnosti či pevnosti v tlaku (Stelte et al. 2012; 2011; Kaliyan a Morey 2006; Mani et al. 2006; O'Dogherty a Wheeler 1984).

Studie se však shodují, že ke zlepšení těchto vlastností dochází se zvyšujícím se tlakem pouze do určité míry, kde po jejím překročení je energie vynaložená na tlak transformována povětšinou na teplo a již dále nedochází ke zlepšení vlastností pelet. V práci Serrano et al.

(2011) byl tento strop dosažen při tlaku 5000 bar. Do této hodnoty se zvyšuje hustota a mechanická odolnost pelet z borovice.

K porovnání v rámci této práce nemůže dojít, jelikož bylo využito jen jedné hodnoty tlaku. Je však možné říci, že zvolená hodnota byla s velkou pravděpodobností nad daným stropem, a tudíž prezentovaná mechanická odolnost pelet bude z hlediska využitého tlaku nejvyšší.

Může se však zdát zvláštní, že pelety při použití stejných parametrů lisování v rámci jedné varianty dosahovaly lehce rozdílných délek. Vzhledem k velikosti frakce vstupního ligninu, menšímu prostoru mezi pístem a matricí a pozorování při čištění matrice je možné domnívat se, že se lignin dostával mezi tento daný prostor při lisování a to zde působilo větší tření působící proti směru pohybu pístu. Výsledného tlaku tedy mohlo být dosaženo u některých vzorků dřívě, a tímto mohl být způsoben rozdíl ve výšce pelet.

Je však nutné odlišit i způsob lisování, jelikož v jednopletovacím lisu je snadněji dosaženo konstantních parametrů lisování než v peletovacím mlýnu. Princip jednopletovacího lisu je také značně odlišný od lisovacího mlýnu.

V práci Mardiyati et al. (2021) se jednalo o tvorbu ligninových briket. Ty jak z vizuálního hlediska, tak z hlediska provedených testů dopadly velice dobře. Jedná se tedy o motivaci dále rozvíjet i možnosti procesu lisování v rámci této práce. Jednou z možností by bylo zlepšení designu peletovacího lisu z hlediska kontroly a udržení teploty, která vzhledem k vybranému postupu mohla v rámci jednotek stupňů kolísat. Do matrice by mohlo být zabudováno tepelné těleso s termostatem pro zajištění ohřevu a vnější izolace by mohla zpomalit únik tepla. V souvislosti s tím by také bylo třeba upravit i podložku jejím částečným zapuštěním do lisovací komory pro zajištění větší stability lisu.

Nakonec je možné porovnání z hlediska průběhu lisování a výsledných variant pelet. Byť v rámci varianty D bylo často dosaženo plastifikace v celém objemu pelety, nevykazovala přesvědčivou strukturální stabilitu. Varianty A a C byť působily o něco pevněji, byl u nich značný podíl barevného přechodu. Nejlépe tedy z pohledu autora působily pelety varianty B a postup jejich výroby je uveden v metodickém listu, který je součástí příloh této práce.

6.2 Mechanická odolnost

V rámci měření byl pozorován určitý vliv vlhkosti vstupní suroviny a teploty lisování na mechanickou odolnost pelet. Až na variantu A byla prokázána opakovatelnost experimentu. Zdůvodněním této skutečnosti by mohlo být použití vlastních metod testování odlišných oproti normě.

Vliv vlhkosti na mechanickou odolnost byl zkoumán v různých výzkumech. V rámci výzkumu Ungureanu et al. (2018) byl tento vliv zkoumán na vzorcích kukuřičné slámy, pšeničné slámy, *Andropogon gerardi* a *Sorghumu*. Výsledky zde byly různorodé, jelikož u vzorků slámy a *Andropogonu* vyšší vlhkost způsobila pokles odolnosti, naopak u *Sorghumu* byl zaznamenán nárůst a u kukuřice bylo dosaženo konstantních výsledků. Při vlhkosti 9 % bylo dosaženo mechanické odolnosti 96,8 % u slámy, což byla také maximální hodnota. Minimální pak u *Sorghumu* 89,5 % při vlhkosti 14 až 16 %. Další výsledky v práci Serrano et al. (2011) ukazují, že při výrobě pelet z ječné slámy bylo nejlepší mechanické odolnosti dosaženo při vlhkostech materiálu v rozmezí 19-23 %, kdy se hodnota odolnosti pohybovala v rozmezí 85-95 %.

Je uváděno, že teplota má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti pelet z biomasy. To potvrzují práce zkoumající pelety z norského smrku (Rhén et al. 2005), borovice (Nielsen et al. 2009) či buku (Puig-Arnavat et al. 2016).

Jedná se spíše o hodnocení pojícího mechanismu při tvorbě pelet. Může se tak jednat o vosky s teplotami přechodu 40 až 50 °C, či lignin se skelným přechodem kolem 75°C. Zde však záleží na typu ligninu. Díky této kombinaci je dosaženo pevnějších a stálějších vazeb v rámci pelety a mechanické vlastnosti jsou tak ovlivněny. Zároveň efekt teploty jde ruku v ruce s vlhkostí obsaženou v materiálu, jelikož vlhkost působí jako lubrikant při vytlačování pelety z lisu a díky tomu nedochází k ucpání lisu či ke spálení vzorku, což v konečném důsledku také vede k lepším mechanickým vlastnostem.

Nelze však posuzovat pouze vliv jedné veličiny na celkovou odolnost pelet. Výzkum Tumuluru (2014) porovnával vliv teploty a vlhkosti vzorků kukuřičných stonků na mechanickou odolnost. V rámci vytvořeného modelu je možné určit, že při vlhkosti 28-34 % a teplotě 70 °C bylo možné vytvořit pelety o odolnosti 96 %. Při snížení vlhkosti materiálu a zvýšení teploty nad 70 °C byla celková odolnost snížena na 83 %. Nutno dodat, že se jednalo o test v peletovacím mlýnu.

Pelety z čistého ligninu slaví na poli výzkumu menší úspěchy. V práci Mardiyati et al. (2021) byly úspěšně vytvořeny takovéto brikety, v práci Frodeson et al. (2017) nebylo možné pelety testovat v důsledku jejich strukturální nestability. V rámci této práce byly vytvořeny testovatelné pelety, označitelné za pelety s nízkou odolností. Byť pro kontaktního pracovníka Mondí byl tento výsledek dostatečný, bylo by možné dále zkoumat, zda by bylo možné výsledné vlastnosti pelet ještě zlepšit.

Důvodem pro jejich nízkou odolnost by mohla být příliš vysoká teplota v kombinaci s vlhkostí, velice malá frakce, která je v rámci peletování biomasy až pětikrát menší, nedostatečný tlak lisování či použitý materiál kvůli svým specifickým charakteristikám.

Možné zlepšení by mohlo tkvět v úpravě samotných parametrů výroby, a to jak v těch rozebíraných v rámci této práce, tak i v dalších, jako je např. průměr a výška peletovacího otvoru, které mají vliv na tření, a tím i vznikající teploty při peletování, velikost frakce a použitý lignin. Pozitivní vliv by mohlo mít také přidání vhodných aditiv, umožňujících strukturální stabilitu pelet, a to jak mechanickou, tak chemickou.

6.3 Rozpustnost

Dle výsledků je jednoznačné, že největší vliv na rozpustnost mělo zvolené rozpouštědlo. Voda spadající do kategorie polárních rozpouštědel má do jisté míry schopnost rozpouštět mastné kyseliny a pryskyřičné kyseliny, vosky a pryskyřice. Do jisté míry rozpouští také tuky, části sacharidických látek, třísloviny či lignin o nízkém polymerizačním stupni.

Možným způsobem rozpouštění sulfátového ligninu je využití zředěných alkálií, jejichž součástí je i hydroxid sodný. Alkalické roztoky mohou ze dřeva extrahovat různé organické látky, jak je tomu vidět i v procesu várky při výrobě buničiny.

Vliv na rozpustnost ligninu má bezpochyby jeho molární hmotnost a chemické složení, které je ovlivněno způsobem jeho získání. V případě této práce šlo o sulfátový proces a následnou precipitaci za použití H_2SO_4 . Dle prací zabývajících se touto problematikou je základním složením sulfátového ligninu 56-58 % C, 6-7 % H, 0,4-1,3 % N, 30-36 % O a 3 % S (Tang a Zhou 2015; Evstigneev 2011; Červenka 1980). Dle práce Evstigneev (2011) má pak největší vliv na rozpustnost ligninu v zásaditých roztocích poměr fenolických hydroxylů na počet fenylypropanových jednotek v makromolekule.

Potenciální vliv vody na rozpustnost je pak ve srovnání s NaOH menší, ale přeci jen nějaký je. V rámci studie Tang a Zhou (2015) probíhalo hydrotermální testování rozpustnosti sulfátového ligninu. Nejvíce do vody přecházely fenolické oleje a byl snížen počet

β -O-4 vazeb, karboxylových skupin, aromatických kruhů a zvýšen počet fenolických OH skupin. Je zde však třeba brát v potaz zvýšenou teplotu vody. V práci Sameni et al. (2017) také bylo dosaženo závěru, že lignin oproti ostatním rozpouštědlům není dobře rozpustitelný ve vodě. Dle práce je to dáno značným rozdílem v Hildebrandovu parametru rozpustnosti mezi vodou a ligninem. Také zde byla nalezena korelace mezi OH skupinami a rozpustností ligninu. Čím více skupin, tím lepší rozpustost. Ta však v konečném důsledku nedosahovala ani hranice 10 %.

Díky těmto vlastnostem není pak překvapení, že do NaOH přešlo mnohem více látek než do H₂O. Nebylo tedy dokázáno, že by peletování mělo takový vliv na chemické složení ligninu, aby byla ovlivněna rozpustnost v NaOH. V tomto ohledu panuje shoda s pracemi ostatních autorů.

Z výsledků u H₂O vyplývá, že bylo dosaženo určitého přechodu některých látek do vody. Mohlo se jednat o anorganické sloučeniny, zbytkový obsah vlhkosti v peletě, případně o přechod části fenolických olejů obsažených v ligninu. Pět procentní rozdíl v rozpustnosti mezi vzorky B a ostatními by mohl být dán změnami v chemickém složení ligninu po peletování, případně obsahem jeho OH vazeb. Pro ověření této teorie by bylo však třeba znát přesné složení ligninu před a po peletování.

6.4 Hustota

Hustota pelet vyrobených v jednopleťovacím lisu je závislá na použitém materiálu i na lisovacích parametrech. Dřevné pelety pak dosahují hustot: 1250 kg/m³ modřín, 1080 kg/m³ buk, 1100 kg/m³ smrk (Frodeson et al. 2017). Byly však také zkoumány například pelety z celulózy, ty měly hustotu 1310 kg/m³ (Frodeson et al. 2017). V rámci výzkumu Tumuluru (2014) se hustota pelet z kukuřičných stoků pohybovala v závislosti na teplotě lisování a obsahu vlhkosti mezi 860 kg/m³ a 1100 kg/m³. Nejrelevantnějším výzkumem k výsledkům této práce by se dala považovat práce Mardiyati et al. (2021) ve které byly vyrobeny brikety z ligninu, jejichž hustota činila nejvíce 1225 kg/m³.

Ligninové pelety v rámci této práce dosahovaly obdobných hodnot. Nejvyšší hustotu měl jeden ze vzorků varianty B, konkrétně 1248 kg/m³. Je to výsledek porovnatelný s přechodí prací, týkající se výroby briket z ligninu, a co vzhledu týče, je možné konstatovat, že výsledek peletování vypadal obdobně. V rámci všech variant však panovala jistá větší variabilita počítaná v rozmezí 957 až 1248 kg/m³. Oproti ostatním výzkumům se jedná o značný rozdíl. Důvodem by mohlo být nedostatečné dosažení peletovacího tlaku, a tedy nedosažení skelného přechodu ligninu u některých pelet.

Celkové výsledky však jsou vcelku slibné. Zajímavé by mohlo být zjištění, zda hustota pelet koreluje s jejich mechanickou odolností. V tomto případě by bylo třeba testovat pelety separátně, např. metodou ligno testu. Tato závislost byla však zkoumána v práci Whittaker a Shield (2017), ve které byla zjištěna pouze malá shoda v závislosti na hustotě pelet a jejich mechanické odolnosti. V rámci této práce pelety varianty D dosahovaly nejvyšší průměrné hustoty a zároveň měly nejnižší mechanickou odolnost. Je tedy možné říci, že závislost odolnosti na hustotě nelze potvrdit.

7 Závěr

V rámci práce byly zkoumány výrobní parametry peletizace sulfátového ligninu a došlo k testování takto vyrobených pelet. Teoretická část se zabývala technologií a principy výroby pelet, materiálovými charakteristikami vstupní suroviny a specifickým získáváním sulfátového ligninu.

Z teoretických poznatků, předběžných experimentů a ve spolupráci s firmou Mondi byla navržena metoda tvorby ligninových pelet za laboratorních podmínek. V důsledku toho se podařilo vyrobit poměrně strukturálně stabilní pelety. Jednalo se o varianty čtyř druhů pelet, lišících se vždy v jedné ze dvou charakteristik: vlhkosti ligninu či teplotě matrice.

Každá z variant si nesla své specifické charakteristiky. Do jisté míry byla u pelet pozorována občasná rozpadnost při vysunutí z lisu, barevný přechod značící část pelety, u které lignin neprošel skelným přechodem, a různá míra stlačenosti v důsledku tření mezi ligninem a pístem. Nejméně negativních jevů v rámci výroby pelet vykazovaly pelety varianty B. Všechny testované pelety však byly strukturálně stabilní a bylo možno s nimi provést experimenty.

Testována byla mechanická odolnost pelet a rozpustnost pelet v H₂O a NaOH. Následně byla určena i hustota pelet.

Experimenty ukázaly, že vyrobené pelety mají mechanickou odolnost v rozmezí 52 až 70 %, což je pokládáno za pelety s nízkou odolností. V rámci diskusní části tedy byla diskutována jak možná příčina, tak návrhy na zlepšení. Rozpustnost v H₂O se pohybovala v rozmezí 8-15 % a v NaOH téměř 100 %. Jednalo o očekávaný výsledek porovnatelný s literaturou, a tedy bylo v rámci práce ukázáno, že zhuštění ligninu do formy pelety a jeho skelný přechod nemají zásadní vliv na rozpustnost pelet. Hustota pelet se pohybovala v rozmezí 957 až 1248 kg/m³ s tím, že průměrně nejvyšších hodnot dosahovala varianta D. V porovnání s dalšími materiály se jednalo o srovnatelný výsledek.

Z výsledků práce tedy vyplývá, že je možné provést výrobu pelet pouze za použití ligninu. Na toto téma byla vypracována metodika, která je poskytnuta v příloze této práce. Bylo by však možné provést dodatečné modifikace, týkající se designu peletovacího lisu, pro přesnější stanovení a udržení teploty, případně spodní podložky dle předloh autorů jiných prací. Zvýšení mechanické odolnosti by také bylo možné použitím aditiv, případně právě vylepšením designu peletovacího lisu.

8 Literatura

ABHILASH, M. a D. THOMAS, 2017. 15 - Biopolymers for Biocomposites and Chemical Sensor Applications. In: K. K. SADASIVUNI, D. PONNAMMA, J. KIM, J. -J. CABIBIHAN a M. A. ALMAADEED, ed. *Biopolymer Composites in Electronics* [online]. B.m.: Elsevier, s. 405–435 [vid. 2023-02-21]. ISBN 978-0-12-809261-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809261-3.00015-2

ALAKANGAS, Eija a Paavo PAJU, 2002. *Wood pellets in Finland - technology, economy and market*. B.m.: OPET Finland. OPET Report.

AMIN, Sameh a Nahed SOBHI, 2022. *Process optimization in Poultry Feed Mill* [online] [vid. 2023-03-07]. Dostupné z: doi:10.21203/rs.3.rs-1333043/v1

BADENKAR, Rohan, ANNA OLDMARK, MIKAEL LINDSTROM, LENNART KALLEN, JAKOB LIEBERG, JON FOAN a Jim WEARING, 2020. Crossflow filtration of green liquor for increased pulp production, improved green liquor quality, and energy savings. *TAPPI Journal* [online]. **19**, 527–538. Dostupné z: doi:10.32964/TJ19.10.527

BAI, Feitian, Tengting DONG, Wei CHEN, Jinlong WANG a Xusheng LI, 2021. Nanocellulose Hybrid Lignin Complex Reinforces Cellulose to Form a Strong, Water-Stable Lignin–Cellulose Composite Usable as a Plastic Replacement. *Nanomaterials* [online]. **11**(12), 3426. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11123426

BAJPAI, Pratima, 2015. *Pulp and paper industry: chemicals*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. ISBN 978-0-12-803408-8.

BAJPAI, Pratima, Christopher J. BIERMANN a Pratima BAJPAI, 2018. *Raw material and pulp making*. Third edition. Amsterdam Oxford Cambridge, MA: Elsevier. Biermann's handbook of pulp and paper / Pratima Bajpai, consultant pulp & paper, Kanpur, India, volume 1. ISBN 978-0-12-814240-0.

BALAKSHIN, Mikhail Yu., Ewellyn A. CAPANEMA, Irina SULAEVA, Philipp SCHLEE, Zeen HUANG, Martin FENG, Maryam BORGHEI, Orlando J. ROJAS, Antje POTTHAST a Thomas ROSENAU, 2021. New Opportunities in the Valorization of Technical Lignins. *ChemSusChem* [online]. **14**(4), 1016–1036. ISSN 1864-564X. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.202002553

BOERJAN, Wout, John RALPH a Marie BAUCHER, 2003. Lignin Biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology* [online]. **54**(1), 519–546. ISSN 1543-5008, 1545-2123. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938

BOYCE, C. Kevin, Maciej A. ZWIENIECKI, George D. CODY, Chris JACOBSEN, Sue WIRICK, Andrew H. KNOLL a N. Michele HOLBROOK, 2004. Evolution of xylem lignification and hydrogel transport regulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. **101**(50), 17555–17558. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0408024101

COLLEY, Z., O. FASINA, D. BRANSBY a Y. LEE, 2006. Moisture Effect on the Physical Characteristics of Switchgrass Pellets. *Transactions of the ASABE* [online]. **49**, 1845–1851. Dostupné z: doi:10.13031/2013.22271

ČERVENKA, Evžen, 1980. *Chemie dřeva a celulózy* [online] [vid. 2023-03-15]. Dostupné z: https://library.upol.cz/arl-upol/cs/detail-upol_us_cat-m0037819-Chemie-dreva-a-celulozy/

DAFNOMILIS, I., G. LODEWIJKS, M. JUNGINGER a D. L. SCHOTT, 2018. Evaluation of wood pellet handling in import terminals. *Biomass and Bioenergy* [online]. **117**, 10–23. ISSN 0961-9534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2018.07.006

- DAVIDSDOTTIR, B., 2013. Forest Products and Energy☆. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* [online]. B.m.: Elsevier [vid. 2023-03-08]. ISBN 978-0-12-409548-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.01454-8
- DESSBESELL, Luana, Michael PALEOLOGOU, Mathew LEITCH, Reino PULKKI a Chunbao (Charles) XU, 2020. Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. **123**, 109768. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2020.109768
- DÖRING, Stephan a Horst E. von RENOUEAU, 2013. *Power from pellets: technology and applications*. Heidelberg ; New York: Springer. ISBN 978-3-642-19961-5.
- DROBNY, Jiri George, 2014. 4 - Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers. In: Jiri George DROBNY, ed. *Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition)* [online]. Oxford: William Andrew Publishing, Plastics Design Library, s. 33–173 [vid. 2023-03-01]. ISBN 978-0-323-22136-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-22136-8.00004-1
- EVSTIGNEEV, E. I., 2011. Factors affecting lignin solubility. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. **84**(6), 1040–1045. ISSN 1070-4272, 1608-3296. Dostupné z: doi:10.1134/S1070427211060243
- FAKHRAI, Reza, 2002. Black liquor combustion in Karft Recovery Boiler-Numerical Modelling [online]. [vid. 2023-02-28]. Dostupné z: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-3348>
- FRODESON, Stefan, Gunnar HENRIKSSON a Jonas BERGHEL, 2017. Pelletizing Pure Biomass Substances to Investigate the Mechanical Properties and Bonding Mechanisms. *BioResources* [online]. **13**(1), 1202–1222. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.13.1.1202-1222
- GRYCMANOVÁ, Markéta, Olga PROCHÁZKOVÁ a Pavel KOLAT, 2007. SUŠENÍ BIOMASY V ROTAČNÍ SUŠARNĚ. In: *Energie z biomasy VII: Energie z biomasy VII. – odborný seminář*. s. 6. ISBN 978-80-214-3542-1.
- HAMELIN, Mathieu, Erkki JOKERINNE a Robert GOODING, 2014. Fundamental Advances in Pulp Screening Technology [online]. Dostupné z: https://www.gzs.si/Portals/183/vsebine/dokumenti/2014/17_Fundamental_Advances_In_Pulp_Screening_Technology-R.Gooding_Aikawa_Ft.pdf
- HOLM, Jens K., Ulrik B. HENRIKSEN, Kim WAND, Johan E. HUSTAD a Dorthe POSSELT, 2007. Experimental Verification of Novel Pellet Model Using a Single Pelleter Unit. *Energy & Fuels* [online]. **21**(4), 2446–2449. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef070156l
- HOLTZAPPLE, M. T., 2003. CELLULOSE. In: Benjamin CABALLERO, ed. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)* [online]. Oxford: Academic Press, s. 998–1007 [vid. 2023-03-08]. ISBN 978-0-12-227055-0. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227055-X/00185-1
- HON, David N. S. a Nobuo SHIRAISHI, 2000. *Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded*. B.m.: CRC Press. ISBN 978-1-4822-6974-1.
- HORÁČEK, Petr, MENDELOVA ZEMEDELSKÁ A LESNICKÁ UNIVERZITA, a LESNICKÁ A DREVARSKÁ FAKULTA, 2008. *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva I*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. ISBN 978-80-7375-169-2.

- CHEREMISINOFF, Nicholas P. a Paul ROSENFELD, 2010. *Best practices in the wood and paper industries*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier. Handbook of pollution prevention and cleaner production / Nicholas P. Cheremisinoff, Vol. 2. ISBN 978-0-08-096446-1.
- JANSA, Bc Oldřich, 2011. *POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ ALTERNATIVNÍCH PELET*. Brno. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- KALIYAN, Nalladurai a R. MOREY, 2006. Densification Characteristics of Corn Stover and Switchgrass. In: *Transactions of the ASABE* [online]. Dostupné z: doi:10.13031/2013.21202
- KIM, Jaehwan, Sungryul YUN a Zoubeida OUNAIES, 2006. Discovery of Cellulose as a Smart Material. *Macromolecules* [online]. **39**(12), 4202–4206. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma060261e
- KRIŽAN, Peter a Miloš MATÚŠ, 2012. Vplyv niektorých druhov drevných materiálov pri briketovaní a peletovaní. *Biom.cz* [online]. **14**(2). ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vplyv-niektorych-druhov-drevnych-materialov-pri-briketovani-a-peletovan>
- LAUKKANEN, Sanna, 2022. Additives to optimize kraft-lignin pelletizing and pellet performance [online]. [vid. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://aaltdoc.aalto.fi:443/handle/123456789/113832>
- LIPTÁKOVÁ, Eva a Milan SEDLIČIK, 1989. *Chémia a aplikácia pomocných látok v drevárskom priemysle*. 1. vyd. Bratislava: ALFA. Book, Whole. ISBN 978-80-05-00116-1.
- LU, Fachuang a John RALPH, 2010. Chapter 6 - Lignin. In: Run-Cang SUN, ed. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* [online]. Amsterdam: Elsevier, s. 169–207 [vid. 2023-03-08]. ISBN 978-0-444-53234-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53234-3.00006-7
- MACKO, Marek a Adam MROZIŃSKI, 2018. *Computer aided design of wood pellet machines* [online]. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.24891.31521
- MACLEOD, Martin, 2007. The top ten factors in kraft pulp yield. *Paperi ja Puu*. (4).
- MANI, Sudhagar, Lope G. TABIL a Shahab SOKHANSANJ, 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and Bioenergy* [online]. **30**(7), 648–654. ISSN 0961-9534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2005.01.004
- MARDIYATI, Yati, Emia Yoseva TARIGAN, Pandji PRAWISUDHA, Silvia Mar'atus SHOIMAH, Raden Reza RIZKIANSYAH a Steven STEVEN, 2021. Binderless, All-Lignin Briquette from Black Liquor Waste: Isolation, Purification, and Characterization. *Molecules* [online]. **26**(3), 650. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules26030650
- MASCHE, Marvin, Maria PUIG-ARNAVAT, Peter A. JENSEN, Jens Kai HOLM, Sønnik CLAUSEN, Jesper AHRENFELDT a Ulrik B. HENRIKSEN, 2019. From wood chips to pellets to milled pellets: The mechanical processing pathway of Austrian pine and European beech. *Powder Technology* [online]. **350**, 134–145. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2019.03.002
- MATHEW, Anil K., Amith ABRAHAM, Kiran Kumar MALLAPUREDDY a Rajeev K. SUKUMARAN, 2018. Chapter 9 - Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources? In: Thallada BHASKAR, Ashok PANDEY, S. Venkata MOHAN, Duu-Jong LEE a Samir Kumar KHANAL, ed. *Waste Biorefinery* [online]. B.m.: Elsevier, s. 267–297 [vid. 2023-02-24]. ISBN 978-0-444-63992-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63992-9.00009-4

- MOBINI, Mahdi, Taraneh SOWLATI a Shahab SOKHANSANJ, 2013. A simulation model for the design and analysis of wood pellet supply chains. *Applied Energy* [online]. **111**, 1239–1249. ISSN 0306-2619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2013.06.026
- MOORE, J. R. a D. J. COWN, 2015. 2 - Processing of wood for wood composites. In: Martin P. ANSELL, ed. *Wood Composites* [online]. B.m.: Woodhead Publishing, s. 27–45 [vid. 2023-03-08]. ISBN 978-1-78242-454-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-454-3.00002-0
- NIELSEN, Niels Peter K., Douglas J. GARDNER, Torben POULSEN a Claus FELBY, 2009. Importance of Temperature, Moisture Content, and Species for the Conversion Process of Wood Residues Into Fuel Pellets. *Wood and Fiber Science*. 414–425. ISSN 0735-6161.
- NIKITIN, N. I., 1956. *Chemie dřeva* [online]. 1. vyd. Praha: SNTL. Book, Whole [vid. 2022-03-17]. Dostupné z: <https://go.exlibris.link/frr6zcSP>
- O'DOGHERTY, M. J. a J. A. WHEELER, 1984. Compression of straw to high densities in closed cylindrical dies. *Journal of Agricultural Engineering Research* [online]. **29**(1), 61–72. ISSN 0021-8634. Dostupné z: doi:10.1016/0021-8634(84)90061-1
- OCHODEK, Tadeáš a Jan KOLONI, 2006. „Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy ” [online]. 2006. B.m.: Technická univerzita Ostrava. Dostupné z: <http://www.biomasa-info.cz/cs/doc/prirucka1.pdf>
- PÁSZTORY, Z. Börcsök and Z., 2020. *The role of lignin in wood working processes using elevated temperatures: an abbreviated literature survey | EndNote Click* [online] [vid. 2022-03-23]. Dostupné z: https://click.endnote.com/viewer?doi=10.1007%2Fs00107-020-01637-3&token=WzM2NTY3MTUsIjEwLjEwMDcvczAwMTA3LTAYMC0wMTYzNy0zIl0._DFP B9FNibsQS81h4nH18gektuQ
- PEREZ, Mr Edward, 2007. *Module - Pellet press components (rolls, dies, knives,feeder)* [online]. 2007. B.m.: The Agricultural University of Norway. Dostupné z: <https://www.mataminc.com/wp-content/uploads/2017/01/5-How-Pellets-are-Made.pdf>
- PROCHÁZKA, Stanislav, 1998. *Fyziologie rostlin* [online]. Praha: Academia [vid. 2022-03-17]. Dostupné z: <http://books.google.com/books?id=QD5FAQAAIAAJ>
- PUIG-ARNAVAT, Maria, Lei SHANG, Zsuzsa SÁROSSY, Jesper AHRENFELDT a Ulrik B. HENRIKSEN, 2016. From a single pellet press to a bench scale pellet mill — Pelletizing six different biomass feedstocks. *Fuel Processing Technology* [online]. **142**, 27–33. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2015.09.022
- REINPRECHT, Ladislav, 2008. *Ochrana dřeva: vysokoškolská učebnica. Ladislav Reinprecht*. ISBN 978-80-228-1863-6.
- RHÉN, Christofer, Rolf GREF, Michael SJÖSTRÖM a Iwan WÄSTERLUND, 2005. Effects of raw material moisture content, densification pressure and temperature on some properties of Norway spruce pellets. *Fuel Processing Technology* [online]. **87**(1), 11–16. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2005.03.003
- SAMENI, Javad, Sally KRIGSTIN a Mohini SAIN, 2017. Solubility of Lignin and Acetylated Lignin in Organic Solvents. *Bioresources* [online]. **12**, 1548–1565. Dostupné z: doi:10.15376/biores.12.1.1548-1565
- SANTOS, Ricardo, 2016. *Black liquor concentration* [online]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/304013184_Black_liquor_concentration

- SERRANO, Clara, Esperanza MONEDERO, Magín LAPUERTA a Henar PORTERO, 2011. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. *Fuel Processing Technology* [online]. **92**(3), 699–706. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2010.11.031
- SHROTRI, Abhijit, Hirokazu KOBAYASHI a Atsushi FUKUOKA, 2017. Chapter Two - Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals. In: Chunshan SONG, ed. *Advances in Catalysis* [online]. B.m.: Academic Press, s. 59–123 [vid. 2023-03-01]. Dostupné z: doi:10.1016/bs.acat.2017.09.002
- STATISTA, 2022. Global pulp production by type 2021. *Statista* [online] [vid. 2023-02-24]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1177461/global-pulp-production-by-type/>
- STELTE, Wolfgang, Jens K. HOLM, Anand R. SANADI, Søren BARSBERG, Jesper AHRENFELDT a Ulrik B. HENRIKSEN, 2011. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel* [online]. **90**(11), 3285–3290. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2011.05.011
- STELTE, Wolfgang, Anand SANADI, Lei SHANG, Jens HOLM, Jesper AHRENFELDT a Ulrik HENRIKSEN, 2012. Recent Developments in Biomass Pelletization - A Review. *Bioresources* [online]. **7**, 4451–4490. Dostupné z: doi:10.15376/biores.7.3.4451-4490
- STORAENSO, 2022. *Stora Enso Annual Report 2022* [online]. 2022. Dostupné z: <https://www.storaenso.com/en/investors/annual-report>
- STORM, Kenneth, 2019. Chapter 5 - Pulp and paper. In: Kenneth STORM, ed. *Industrial Process Plant Construction Estimating and Man-Hour Analysis* [online]. B.m.: Gulf Professional Publishing, s. 79–99 [vid. 2023-03-08]. ISBN 978-0-12-818648-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-818648-0.00005-3
- SUESS, Hans Ulrich, 2010. *Pulp Bleaching Today*. B.m.: Walter de Gruyter. ISBN 978-3-11-021824-4.
- SURDI DE CASTRO, Paula Gabriella, Humberto Fauller DE SIQUEIRA, Vinícius Resende DE CASTRO, Antônio José Vinha ZANUNCIO, José Cola ZANUNCIO, Matheus da Silva BERGER, Francisco Damião Rodrigues MARTINS, Angélica de Cássia Oliveira CARNEIRO, Jorge GOMINHO a Solange DE OLIVEIRA ARAÚJO, 2021. Quality of Pinus sp. pellets with kraft lignin and starch addition. *Scientific Reports* [online]. **11**(1), 900. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-78918-7
- TANG, Kai a Xue-Fei ZHOU, 2015. The degradation of kraft lignin during hydrothermal treatment for phenolics. *Polish Journal of Chemical Technology* [online]. **17**, 24–28. Dostupné z: doi:10.1515/pjct-2015-0045
- TARASOV, Dmitry, Chander SHAHI a Mathew LEITCH, 2013. Effect of Additives on Wood Pellet Physical and Thermal Characteristics: A Review. *ISRN Forestry* [online]. **2013**, 1–6. ISSN 2090-892X. Dostupné z: doi:10.1155/2013/876939
- THEK, Gerold a Ingwald OBERNBERGER, 2010. *The Pellet Handbook: The Production and Thermal Utilization of Biomass Pellets* [online]. London: Routledge. ISBN 978-1-84977-532-8. Dostupné z: doi:10.4324/9781849775328
- THRÄN, D, D PEETZ, K SCHAUBACH, T MAI-MOULIN, H.M JUNGINGER, P LAMERS a L VISSER, 2017. *Global Wood Pellet Industry and Trade Study 2017*. B.m.: IEA Bioenergy Task 40. ISBN 978-1-910154-32-8.
- TRAN, Honghi a Esa VAKKILAINEN, 2007. THE KRAFT CHEMICAL RECOVERY PROCESS [online]. Dostupné

z: https://www.researchgate.net/publication/267565045_THE_KRAFT_CHEMICAL_RECOVERY_PROCESS

TUGRAZ, 2021. *Detailansicht - TUGRAZonline - Technische Universität Graz* [online] [vid. 2023-02-28]. Dostupné

z: https://online.tugraz.at/tug_online/fdb_detail.ansicht?cvfanr=F37837&cvorgnr=&sprache=2

TUMULURU, Jaya Shankar, 2014. Effect of process variables on the density and durability of the pellets made from high moisture corn stover. *Biosystems Engineering* [online]. **119**, 44–57. ISSN 1537-5110. Dostupné z: doi:10.1016/j.biosystemseng.2013.11.012

TURNER, Mr Ron, Edited Charles STARK, Cassandra JONES a Adam FAHRENHOLZ, 2019. *Pellet mill die and roll design* [online]. 2019. B.m.: Kansas State University, NC State University. [vid. 2019-09-01]. Dostupné z: https://www.feedstrategy.com/wp-content/uploads/2019/09/1-3_Pellet_Mill_Design.pdf

UNGUREANU, Nicoleta, Valentin VLADUT, Gheorghe VOICU, Mirela DINCA a Bianca-Ştefania ZĂBAVĂ, 2018. *Influence of biomass moisture content on pellet properties - review* [online]. Dostupné z: doi:10.22616/ERDev2018.17.N449

VANHOLME, Ruben, Kris MORREEL, John RALPH a Wout BOERJAN, 2008. Lignin engineering. *Current Opinion in Plant Biology* [online]. **11**(3), Physiology and Metabolism - Edited by Markus Pauly and Kenneth Keegstra, 278–285. ISSN 1369-5266. Dostupné z: doi:10.1016/j.pbi.2008.03.005

VERNER, Vladimír, 2007. Alternativní pelety. *Biom.cz* [online]. **9**(12). ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/alternativni-pelety>

WALMSLEY, Timothy, Martin ATKINS, Benjamin ONG, Jiri KLEMEŠ, Michael WALMSLEY a Petar VARBANOV, 2017. Total Site Heat Integration of Multi-Effect Evaporators with Vapour Recompression for Older Kraft Mills. *Chemical Engineering Transactions* [online]. **61**, 265–270. Dostupné z: doi:10.3303/CET1761042

WEB STORAENSO, 2023. *Ligniini* [online] [vid. 2023-03-08]. Dostupné z: <https://www.storaenso.com/fi-fi/products/lignin>

WHETTEN, R. a R. SEDEROFF, 1995. Lignin Biosynthesis. *The Plant Cell* [online]. **7**(7), 1001–1013. ISSN 1040-4651. Dostupné z: doi:10.1105/tpc.7.7.1001

WHITTAKER, Carly a Ian SHIELD, 2017. Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. **71**, 1–11. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2016.12.119

WYPYCH, Anna, 2018. 3.14 - Lignin. In: Anna WYPYCH, ed. *Databook of Adhesion Promoters* [online]. B.m.: ChemTec Publishing, s. 161 [vid. 2023-02-22]. ISBN 978-1-927885-27-7. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-927885-27-7.50018-1

YANG, Rallming, Lucian LUCIA, Arthur J. RAGAUSKAS a Hasan JAMEEL, 2003. Oxygen Delignification Chemistry and Its Impact on Pulp Fibers. *Journal of Wood Chemistry and Technology* [online]. **23**(1), 13–29. ISSN 0277-3813. Dostupné z: doi:10.1081/WCT-120018613

ZAIDI, Zeenat a Yogesh KUMAR GOYAL, 2014. Mathematical Analysis and Availability of the Pulping System in the Paper Industry. *International Journal of Modeling and Optimization* [online]. **4**(1), 31–37. ISSN 20103697. Dostupné z: doi:10.7763/IJMO.2014.V4.343

ZHANG, Xiang a Mark CRESSWELL, 2016. Chapter 2 - Materials Fundamentals of Drug Controlled Release. In: Xiang ZHANG a Mark CRESSWELL, ed. *Inorganic Controlled Release Technology* [online]. Boston: Butterworth-Heinemann, s. 17–55 [vid. 2023-02-22]. ISBN 978-0-08-099991-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-099991-3.00002-8

ZHAO, Qiao, 2016. Lignification: Flexibility, Biosynthesis and Regulation. *Trends in Plant Science* [online]. **21**(8), 713–721. ISSN 1360-1385. Dostupné z: doi:10.1016/j.tplants.2016.04.006

ŽUROVEC, David, Lucie JEZERSKÁ, Jan NEČAS, Jakub HLOSTA, Jan DIVIŠ a Jiří ZEGZULKA, 2021. Spiral Vibration Cooler for Continual Cooling of Biomass Pellets. *Processes* [online]. **9**(6), 1060. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr9061060

9 Seznam použitých zkratk a symbolů

m	[kg]	Hmotnost
m_p	[g]	Hmotnost pelety
V_p	[cm ³]	Objem pelety
$p_{\text{lisování}}$	[MPa]	Lisovací tlak
$v_{\text{lisování}}$	[mm/min]	Rychlost lisování
t_{matrice}	[°C]	Teplota matrice
w_{abs}	[%]	Absolutní vlhkost vzorku
c	[M]	Molární koncentrace
Na ₂	-	Disodium
Na ₂ S	-	Sulfid sodný
Ca(OH) ₂	-	Hydroxid vápenatý
NaOH	-	Hydroxid sodný
Na ₂ CO ₃	-	Uhličitan sodný
CaCO ₃	-	Uhličitan vápenatý

Seznam tabulek

Tabulka 1 Faktory ovlivňující proces lisování (Križan a Matůš 2012).....	13
Tabulka 2 Parametry lisování předběžných experimentů.....	49
Tabulka 3 Vybrané lisovací parametry.....	51
Tabulka 4 Shrnutí variací vzorků a lisovacích parametrů	57
Tabulka 5 Shrnutí mechanické odolnosti a velikosti frakce rozpadlých pelet	63
Tabulka 6 Porovnání výsledků z hlediska meze opakovatelnosti.....	64
Tabulka 7 Statistické vyhodnocení hustoty	67

Seznam obrázků

Obrázek 1 Základní fáze procesu výroby pelet (Laloon et al 2022), upraveno autorem	12
Obrázek 2 Fáze procesu zhušťování materiálu (Ochodek a Koloni 2006), upraveno autorem	13
Obrázek 3 Peletovací lis s talířovou maticí (vpravo) a prstencovou maticí (vlevo) (Alakangas a Paju 2022), přeloženo autorem	16
Obrázek 4 Schéma otvoru matrice (Perez 2007)	17
Obrázek 5 Ukázka druhů reliéfů matrice. Shora přímý, hluboký, kuželový, válcový (Jansa 2011)	18
Obrázek 6 Proces tvorby pelety působením rolny a matrice (Alakangas a Paju 2002).....	19
Obrázek 7 Rolny a možnosti jejich povrchové úpravy (Turner et al. 2019)	19
Obrázek 8 Úhel sevření mezi rolnou a maticí (Turner et al. 2019)	20
Obrázek 9 Různé druhy agropelet (Verner 2007).....	22
Obrázek 10 Pelety vyráběné za použití různých materiálů (Frodeson et al. 2017)	23
Obrázek 11 Experimentálně vyrobené brikety z ligninu (Mardiyati et al. 2021)	24
Obrázek 12 Strukturální vzorec celulózy (Holtzaple 2003)	27
Obrázek 13 Struktura monolignolů a jejich produkované jednotky	29

Obrázek 14	Strukturní vzorec makromolekuly sulfátového ligninu (Lange et al. 2013).....	30
Obrázek 15	Vzorek ligninu (Web StoraEnso 2023).....	31
Obrázek 16	Graf porovnání objemu produkce ligninu a jeho potencionálního využití s ohledem na potencionální ekonomickou efektivitu (Balakshin et al. 2021)	32
Obrázek 17	Fáze procesu výroby sulfátové buničiny (Cheremisinoff a Rosenfeld 2010), upraveno autorem.....	34
Obrázek 18	Fáze procesu regenerace chemikálií (Bajpai et al. 2018), upraveno autorem	37
Obrázek 19	Schéma procesu regenerace chemikálií (Bajpai et al. 2018)	38
Obrázek 20	Schéma regeneračního kotle (Bajpai et al. 2018), přeloženo autorem	39
Obrázek 21	Průběh precipitace ligninu z černého louhu.....	44
Obrázek 22	Vzorek ligninu použitý pro experimenty	44
Obrázek 23	Graf závislosti lisovacího tlaku na teplotě matrice při lisování	46
Obrázek 24	Graf závislosti teploty ligninu na jeho vlhkosti pro skelný přechod, převzato od Mondí	47
Obrázek 25	Graf rozdělení frakce v rámci vstupního materiálu.....	48
Obrázek 26	Vzorky předběžných experimentů.....	49
Obrázek 27	Ukázka zdařilých vzorků v rámci předběžných experimentů.....	50
Obrázek 28	Ucpání malého peletovacího lisu	50
Obrázek 29	Řez jednopeletovacím lisem	51
Obrázek 30	Průběh lisování vzorku	51
Obrázek 31	Průběh zkoušky rozpustnosti na orbitální třepačce	54
Obrázek 32	Analytický síťovací stroj AS 200 control.....	55
Obrázek 33	Pelety varianty A	58
Obrázek 34	Pelety varianty B	59
Obrázek 35	Pelety varianty C	59
Obrázek 36	Pelety varianty D.....	60
Obrázek 37	Porovnání variant A, B, C, D	61
Obrázek 38	Bližší pohled na pelety varianty D	62
Obrázek 39	Zobrazení vrstev pelet varianty D	62
Obrázek 40	Graf porovnání mechanické odolnosti při transportu mezi variantami A, B, C, D	63
Obrázek 41	Graf porovnání rozpustnosti v H ₂ O a NaOH	65
Obrázek 42	Graf porovnání rozpustnosti pelet v H ₂ O.....	65
Obrázek 43	Graf Porovnání rozpustnosti pelet v NaOH	66
Obrázek 44	Graf porovnání hustot pelet jednotlivých variant.....	67

Samostatné přílohy

Příloha 1 Metodický list	86
Příloha 2 Statistická významnost rozdílů rozpustnosti H ₂ O v brázku č. 42	88
Příloha 3 Statistická významnost rozdílů rozpustnosti NaOH v obrázku č. 43	88
Příloha 4 Statistická významnost rozdílů hustoty v obrázku č. 44	88

Metodický list výroby pelet z ligninu

Autor	Bc. Vojtěch Podzimek
Vedoucí práce	Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.
Účel	Tento list přináší shrnutí poznatků, týkajících se výroby pelet z ligninu, a nabízí neoptimálnější způsob výroby pelet, kterého bylo dosaženo v rámci diplomové práce na téma: Vliv výrobních parametrů na výrobu a vlastnosti pelet z ligninu
Místo a datum	V Praze, 2023
Obsah dokumentu	Popis vybraných materiálů a pomůcek použitých k výrobě pelet Postup výroby pelet

Vstupní materiál

Vstupním materiálem pro peletizaci je ligninový prášek získaný z černého louhu procesem precipitace. V této metodě je využito ligninu pocházejícího z černého louhu vyextrahovaného z dřevní štěpky listnatých dřevin. Absolutní vlhkost materiálu je 4 %.

Seznam pomůcek a zařízení potřebných pro výrobu je následující:

- Matrice, píst, podložka
- Nerezová laboratorní lžička
- Přípravek určený k upěchování ligninu a vyčištění stěn matrice
 - Jedná se o dřevěnou tyčinku zakončenou kouskem molitanové pěny
- Zkušební trhací stroj Tiratest 2850 S
- Vlhkostní analyzátor MB23
- Lis s topným tělesem a regulátorem teploty
- Klimatizační komora

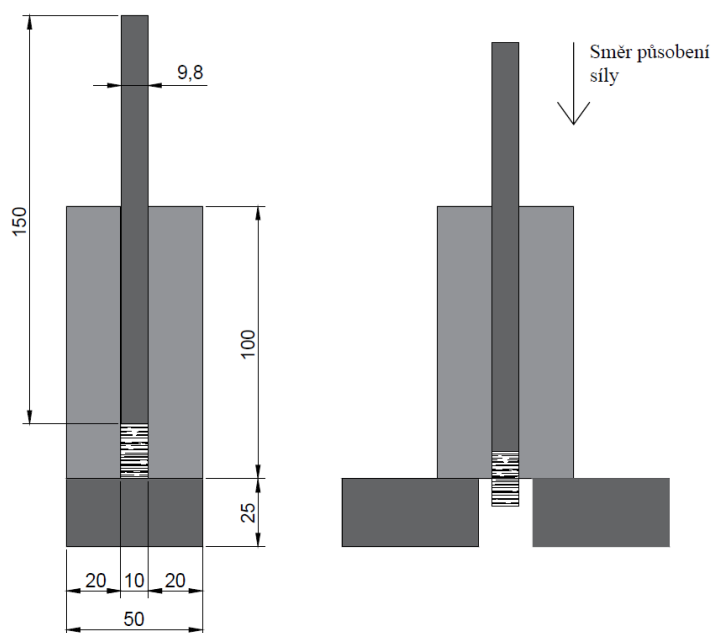
Postup výroby pelet

Podložka a matrice jsou umístěny v lisu s topným tělesem nastaveným na teplotu 100 °C po dobu 45 minut. Mezitím je třeba ověřit vlhkost vstupního materiálu pomocí vlhkosťového analyzátoru. K tomu je využito 1 g materiálu.

Pro experiment je naváženo 2 g vzorku. Po nahřátí je matrice postavena v oblasti lisování na podložku a je do ní vsypán lignin. Ten je následně upěchován pomocí přípravku, a tím je zároveň vyčištěna vnitřní strana matrice.

Do lisovací komory je zvolna vložen píst, který je následně vystaven tlaku až do hodnoty 100 MPa. Po dosažení je tento tlak udržován po dobu 20 s. Zformovaná peleta je pak vytlačena tak, že matrice je postavena na dvě od sebe odsunutě podložky, a tlakem vyvíjeným na píst je peleta vytlačena. Potřebný tlak pro vytlačení se může lišit.

Tvorba pelety a její vytlačení je ilustrováno na následujících schématech:



Obr. 1 Tvorba pelety a rozměry matrice, podložky a pístu (vlevo), průběh vytlačení pelety (vpravo)

Pomocí tohoto postupu je možno dosáhnout pelet zobrazených na obrázek č. 2. V rámci závěrečné práce se jedná o variantu B.



Obr. 2 Ukázka vyprodukovaných pelet popisovanou metodou

Univariate Tests of Significance for Rozpustnost v H2O Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2373,853	1	2373,853	27032,11	0,000000
OZN.	117,951	3	39,317	447,72	0,000000
Error	1,405	16	0,088		

Příloha 2 Statistická významnost rozdílů rozpustnosti H2O v brázku č. 42

Univariate Tests of Significance for Rozpustnost v NaOH (statistika) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	199918,8	1	199918,8	2,316991E+09	0,000000
OZN.	0,0	3	0,0	1,452384E+00	0,264889
Error	0,0	16	0,0		

Příloha 3 Statistická významnost rozdílů rozpustnosti NaOH v obrázku č. 43

Univariate Tests of Significance for hustota (statistika) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	36816241	1	36816241	10845,98	0,000000
OZN.	59002	3	19667	5,79	0,003266
Error	95045	28	3394		

Příloha 4 Statistická významnost rozdílů hustoty v obrázku č. 44