

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská
Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Fakulta lesnická
a dřevařská**

**Peletizace popílku z regeneračního kotle produkovaného
při výrobě buničiny**

Diplomová práce

Autor: Jan Spudil

Vedoucí práce: Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.

2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Jan Spudil

Dřevařské inženýrství

Název práce

Peletizace popílku z regeneračního kotle produkovaného při výrobě buničiny

Název anglicky

Pelletization of fly ash from a recovery boiler produced during pulp production

Cíle práce

Cílem práce je stanovení vlivu výrobních parametrů peletování popílku na vlastnosti pelet. Hodnocenými faktory budou vybrané parametry procesu peletování.

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 popílek z regeneračního kotle, který vzniká při sulfátovém procesu výroby buničiny.

Během řešení diplomové práce budou voleny různé parametry peletování. Parametry peletování, stejně jako hodnocené vlastnosti pelet, budou zvoleny na základě literární rešerše, informací z firmy Mondi a průběžných výsledků.

Harmonogram práce:

květen – říjen 2022: literární rešerše

červen – říjen 2022: návrh metodiky

červenec – prosinec 2022: experimentální část

prosinec 2022 – březen 2023: vyhodnocení výsledků a sepsání práce

duben 2023: odevzdání závěrečné práce

Doporučený rozsah práce

60 – 80 stran

Klíčová slova

Odpadní surovina, dřevo, materiálové využití, výroba papíru

Doporučené zdroje informací

- FRODESON, Stefan; HENRIKSSON, Gunnar; BERGHEL, Jonas. Pelletizing pure biomass substances to investigate the mechanical properties and bonding mechanisms. *BioResources*, 2018, 13.1: 1202-1222.
- KINNARINEN, Teemu et al. Removal of hazardous trace elements from recovery boiler fly ash with an ash dissolution method. *Journal of Cleaner Production*. 2019, 209: 1264-1273. ISSN 0959-6526.
- MIKKANEN, Pirita. Fly ash particle formation in kraft recovery boilers. Espoo: Technical Research Centre of Finland, 2000. ISBN 1235-0621;1455-0849
- 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. *The Pellet Handbook – the production and thermal utilisation of biomass pellets*. 2010, (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.
- WANG, Shi Yong et al. Potassium recovery from the fly ash from a grate boiler firing agro-residues: effects of unburnt carbon and calcination pretreatment: Potassium recovery from the fly ash from a grate boiler firing agro-residues. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, 92.4: 801-807. ISSN 0268-2575.

Předběžný termín obhajoby

2022/23 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 11. 7. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 31. 8. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 04. 03. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Peletizace popílku z regeneračního kotle produkovaného při výrobě buničiny" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou v práci citovány a uvedeny v seznamu literatury na jejím konci. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne

.....

Jan Spudil

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. et Ing. Štěpánu Hýskovi, Ph.D. za odborné vedení práce, Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za odbornou konzultaci práce a DI Dr. Johannesu Leitnerovi ze společnosti Mondi za spolupráci. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za podporu během studia.

Peletizace popílku z regeneračního kotle produkovaného při výrobě buničiny

Souhrn

Diplomová práce se věnuje stanovení vlivu výrobních parametrů popílku z regeneračního kotle na vlastnosti pelet. Popílek vzniká spalováním černého louhu ze sulfátového procesu výroby buničiny. Hodnocenými faktory byly vybrané parametry procesu peletování. V testu síťové analýzy byla hodnocena odolnost pelet proti drobení. Druhým testem byla zkoumána absolutní vlhkost pelet při zvyšující se relativní vlhkosti vzduchu. Třetí byl test hustoty a ověřoval souvislost mezi výrobními parametry a hustotou pelet. Čtvrtý test hodnotil rychlost rozpouštění jednotlivých variant pelet oproti nepeletovanému popílku a dalším práškovým chemikáliím, u nichž se předpokládá možné nahrazení popílkem.

Nejvyšší odolnost proti drobení prokázaly pelety vystavené během výroby parnímu nárazu (varianta C) a pelety vystavené působení vyšší vzdušné vlhkosti a teplotě (varianta B). Všechny varianty pelet dosáhly absolutní vlhkosti maximálně 4 % při klimatizování do 80 % relativní vzdušné vlhkosti. Nejvyšší hustota byla naměřena u pelet vyrobených při vyšší vlhkosti a teplotě. Naopak nejrychleji se rozpouštěly pelety vyrobené při nižší vlhkosti a teplotě (varianta A).

Z pohledu technologických a technických požadavků a s přihlédnutím k ekonomickým aspektům lze ze tří hodnocených variant peletování považovat za nejvhodnější klimatické podmínky popílku teplotu 35 °C a relativní vlhkost vzduchu 80 %. Pelety vyrobené za těchto podmínek (varianta B) obstojně odolávají drobení, vykazují nejnižší sorpci vodní páry, ve vodě se dostatečně rychle rozpouští a mají vysokou hustotu, díky které lze ušetřit značné množství skladových a přepravních kapacit. Výsledky diplomové práce přináší pohled na některé důležité vlastnosti pelet v závislosti na výrobních parametrech a mohou tak být užitečné pro další zkoumání řešené problematiky i pro další využití poznatků v praxi.

Klíčová slova: Odpadní surovina, dřevo, materiálové využití, výroba papíru

Pelletization of fly ash from a recovery boiler produced during pulp production

Summary

The diploma thesis is devoted to the determination of the influence of production parameters of fly ash from the recovery boiler on the characteristics of pellets. Fly ash is produced by the combustion of black liquor, from the sulphate pulping process. The factors evaluated were selected parameters of the pelleting process. The resistance of the pellets to crumbling was evaluated in a sieve analysis test. The second test investigated the absolute moisture content of the pellets at increasing relative humidity. The third density test verified the relationship between production parameters and pellet density. The fourth test evaluated the dissolution rate of different pellet variants compared to non-pelletised fly ash and other powdered chemicals, which are assumed to be possibly replaced by fly ash.

Pellets exposed to steam impact during production (Option C) and pellets exposed to higher humidity and temperature (Option B) showed the highest resistance to crumbling. All pellet variants achieved a maximum absolute moisture content of 4 % when conditioned to 80 % relative humidity. The highest density was measured for pellets produced at higher humidity and temperature. On the other hand, pellets produced at lower humidity and temperature (variant A) dissolved the fastest.

From the point of view of technological and technical requirements and taking into account the economic aspects, the most suitable air conditioning conditions for the ash from the three pelleting variants evaluated were 35 °C and 80 % relative humidity. The pellets produced under these conditions (Option B) have good resistance to crumbling, the lowest water vapour sorption, dissolve sufficiently quickly in water and have a high density which saves a considerable amount of storage and transport capacity. The results of the diploma thesis provide an insight into some important properties of pellets depending on the production parameters and can thus be useful for further investigation of the problem addressed, as well as for further application of the findings in practice.

Keywords: Waste raw material, wood, material recovery, paper production

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Cíl práce.....	13
3	Literární rešerše.....	14
3.1	Peletování.....	14
3.1.1	Suroviny pro výrobu pelet ze dřeva.....	14
3.1.2	Proces výroby pelet ze dřeva.....	15
3.1.3	Proměnné vstupní suroviny.....	19
3.1.4	Proměnné výrobního procesu.....	21
3.2	Sulfátová výroba buničiny.....	21
3.2.1	Zpracování dřeva.....	23
3.2.2	Vaření.....	24
3.2.3	Delignifikace.....	25
3.2.4	Praní.....	26
3.2.5	Kyslíková delignifikace a bělení.....	26
3.2.6	Regenerace chemikálií.....	27
3.2.7	Černý louh.....	28
3.2.8	Regenerační kotel.....	29
3.2.9	Popel.....	32
3.2.10	Dosavadní využití popela.....	32
3.2.11	Vedlejší produkty výroby sulfátové buničiny.....	33
3.2.12	Výroba, vlastnosti a použití sulfátových buničin.....	35
4	Metodika.....	36
4.1	Výroba pelet.....	36
4.2	Test 1: Sítová analýza.....	39
4.3	Test 2: Absorpce vzdušné vlhkosti.....	41

4.4	Test 3: Hustota.....	42
4.5	Test 4: Rychlost rozpouštění	43
5	Výsledky	46
5.1	Sítová analýza	46
5.2	Absorpce vzdušné vlhkosti	48
5.3	Hustota	50
5.4	Rychlost rozpouštění	52
6	Diskuse	54
7	Závěr a přínos práce	56
8	Literatura.....	58
9	Samostatné přílohy	62

Seznam obrázků

Obrázek 1	Schéma výroby pelet	15
Obrázek 2	Plochá kruhová matrice	17
Obrázek 3	Prstencová matrice	18
Obrázek 5	Schéma hlavních procesů výroby sulfátové buničiny	23
Obrázek 4	Přehled procesu výroby sulfátové buničiny včetně regenerace chemikálií	23
Obrázek 6	Proces vaření štěpků v kontinuálním vařáku	25
Obrázek 7	Regenerace chemikálií v sulfátové celulóze	28
Obrázek 8	Typické teploty spalin v regeneračním kotli	31
Obrázek 9	Vedlejší produkty z terpentýnu a tálového oleje	34
Obrázek 10	Peletovací matrice, podložka a píst	37
Obrázek 11	Závislost dráhy na čase během peletování	38
Obrázek 12	Závislost síly na čase během peletování	38
Obrázek 13	Peletovací sestava umístěná v lisu	39
Obrázek 14	Sítovací stroj	41
Obrázek 15	Klimatizační komora	42
Obrázek 16	Posuvné měřítko	43

Obrázek 17 Magnetické míchadlo	44
Obrázek 18 Výsledky sítové analýzy	47
Obrázek 19 Síťová analýza	48
Obrázek 20 Závislost varianty peletování a RH v klimatizační komoře na absolutní vlhkosti pelet	49
Obrázek 21 Varianty pelet po klimatizaci RH 95 %	50
Obrázek 22 Vliv varianty peletování na velikost, respektive hustotu pelet	51
Obrázek 23 Závislost hustoty pelet na variantě peletování	51

Seznam tabulek

Tabulka 1 Hmotnostní podíl chemických látek v popílku	36
Tabulka 2 Varianty peletování	37
Tabulka 3 Podmínky peletování	39
Tabulka 4 Velikost ok použitých sít na síťovacím stroji	40
Tabulka 5 Výsledky rychlosti rozpouštění pelet a prášků	53

Seznam příloh

Příloha 1 Celková hmotnost navážky	62
Příloha 2 Hmotnost navážky zachycená na jednotlivých sítích	62
Příloha 3 Výsledky dvoufaktorové analýzy	62
Příloha 4 Výsledky jednofaktorové analýzy	62

1 Úvod

Společnost Mondi je jedním z významných výrobců sulfátové buničiny a papíru. Pro toto odvětví i pro životní prostředí má zásadní význam recyklace a regenerace používaných chemikálií. V regeneračním kotli celulózky vzniká spalováním černého louhu popílek, který je zachytáván z proudu horkých spalin. Většina chemikálií je v rámci výrobního procesu sulfátové buničiny znovu využívána, zároveň 98 % popílku je v rámci výroby recyklováno. Přibližně 2 % popílku z regeneračního kotle je nutné odebírat z důvodu regulace obsahu chloridů a sulfidů, jejichž vysoká koncentrace způsobuje korozi vnitřního zařízení regeneračního kotle. Tento popílek je v současné době převážně skládkován. V jednom provozu je jeho roční množství, které nelze dále recyklovat, přibližně 3000–6000 t. Celkový potenciál v EU je odhadován na 30000–50000 t/rok. Toto množství může být zdrojem levných surovin pro odběratele. Cena síranu sodného, který je hlavní složkou popílku, je přibližně 100 EUR/t, cena uhličitanu sodného 200 EUR/t (Leitner, 2022).

Společnost Mondi si klade za cíl najít obchodního partnera, který by popílek odebíral a dále využíval v aplikacích s přidanou hodnotou např. v pokročilých materiálech nebo v chemickém průmyslu. V současnosti jsou zkoumány možnosti využití popílku z důvodu eliminace skládkování, snížení nákladů pojících se s tímto procesem a využití ekonomického potenciálu této vedlejší suroviny. Využití popílku jako částečné či úplné náhrady některých chemikálií by bylo velkým úspěchem a korespondovalo by s konceptem cirkulární ekonomiky, který společnost Mondi podporuje. Diplomová práce přispívá k řešení této problematiky zejména zkoumáním vlivu výrobních parametrů peletovaného popílku na vlastnosti pelet, které je v praxi nutné nejprve vyrobit, přepravit k zákazníkovi a poté rozpustit pro další možné využití.

Odstraňováním přebytečného množství popílku je zlepšena provozní účinnost celulózek a jsou sníženy provozní náklady, protože tím je výrazně sníženo riziko koroze a usazování vodního kamene v trubkách a výměnících tepla. To znamená prodloužení životnosti regeneračního kotle a snížení spotřeby vody na čištění. Skutečný potenciál úspor a dodatečného obrátu z nových trhů je těžké odhadnout, ale může se pohybovat mezi 60000 a 90000 EUR ročně na jeden provoz (Leitner, 2022).

Pozitivní dopady na životní prostředí se mohou projevit nahrazením síranu sodného nebo uhličitanu sodného popílkem z regeneračního kotle. Výroba obou zmíněných chemických látek vede ke spotřebě dalších zdrojů a tvorbě odpadu. Pro společnost Mondi je hlavním ekologickým přínosem vytváření cyklů, ve kterých mohou být suroviny dále využívány. Z ekonomického hlediska je přínosem zvýšení účinnosti kotle, úspora z provozu zařízení a dodatečný obrat. Ze socioekonomického pohledu by zpracování popílku mohlo mít pozitivní dopad v podobě vytváření nových pracovních míst v lokalitách provozů.

Popílek je nutné pro další využití externími společnostmi peletovat z důvodu snadného skladování, manipulace a transportu. Proto má diplomová práce zásadní význam nejen v oblasti vědy a výzkumu z hlediska měření a testování výrobních parametrů na vlastnosti pelet, ale zejména v praxi firmy Mondi.

2 Cíl práce

Cílem práce je stanovení vlivu výrobních parametrů peletování popílku na vlastnosti pelet. Hodnocenými faktory budou vybrané parametry procesu peletování.

Za vybrané parametry procesu peletování byly v této diplomové práci zvoleny klimatizační podmínky popílku a přítomnost, resp. absence, parního nárazu. Hodnocenými vlastnostmi pelet jsou odolnost proti drobení, příjem vzdušné vlhkosti, hustota a rychlost rozpouštění.

3 Literární rešerše

3.1 Peletování

Peletování je proces výroby stejnoměrných těles z práškového, zrnitého nebo hrubého materiálu s částečně rozdílnou velikostí částic. Výstupní produkt se nazývá peleta. Peleta je obvykle válcovitého tvaru o průměru 6–12 mm a délce 10–30 mm a může být vyrobena z mnoha materiálů. V prostředí dřezpracujícího průmyslu se lze často setkat s peletami z biomasy, pilin, hoblin, nebo kůry. Výroba obvykle probíhá na nejrůznějších šroubových, nebo válcových lisech, kdy je vstupní surovina protlačována přes kovovou matici. Peletováním se zvyšuje objemová hmotnost suroviny, v případě biomasy z 250 kg/m³ na 700 kg/m³. Což má za následek řadu výhod v podobě snazší manipulace, skladování a efektivnějšího spalování (Abdoli et al., 2018).

3.1.1 Suroviny pro výrobu pelet ze dřeva

Pelety ze dřeva se obvykle rozlišují podle vstupní suroviny na bílé a hnědé. Bílé pelety se vyrábějí z čisté dřevní hmoty a v jejich složení se kůra buď nevyskytuje, nebo pouze v minimálním množství. Hnědé pelety obsahují vyšší příměs kůry. Pelety ze dřeva jsou určeny k energetickému využití, nejčastěji ke spalování v peletových kotlích. Jedním z hlavních parametrů, který určuje využitelnost suroviny k výrobě pelet a k následné konverzi na teplo, je chemické složení, neboť úzce souvisí se spalovacími vlastnostmi a emisemi, které se během hoření uvolňují. Dalšími důležitými parametry jsou například obsah popela, obsah dusíku, nebo teplota tavení popela. Zhruba 80 % celosvětově produkovaných dřevěných pelet je vyrobeno z jehličnatého dřeva (Abdoli et al., 2018; Obernberger, Thek, 2010).

Primární zdroje

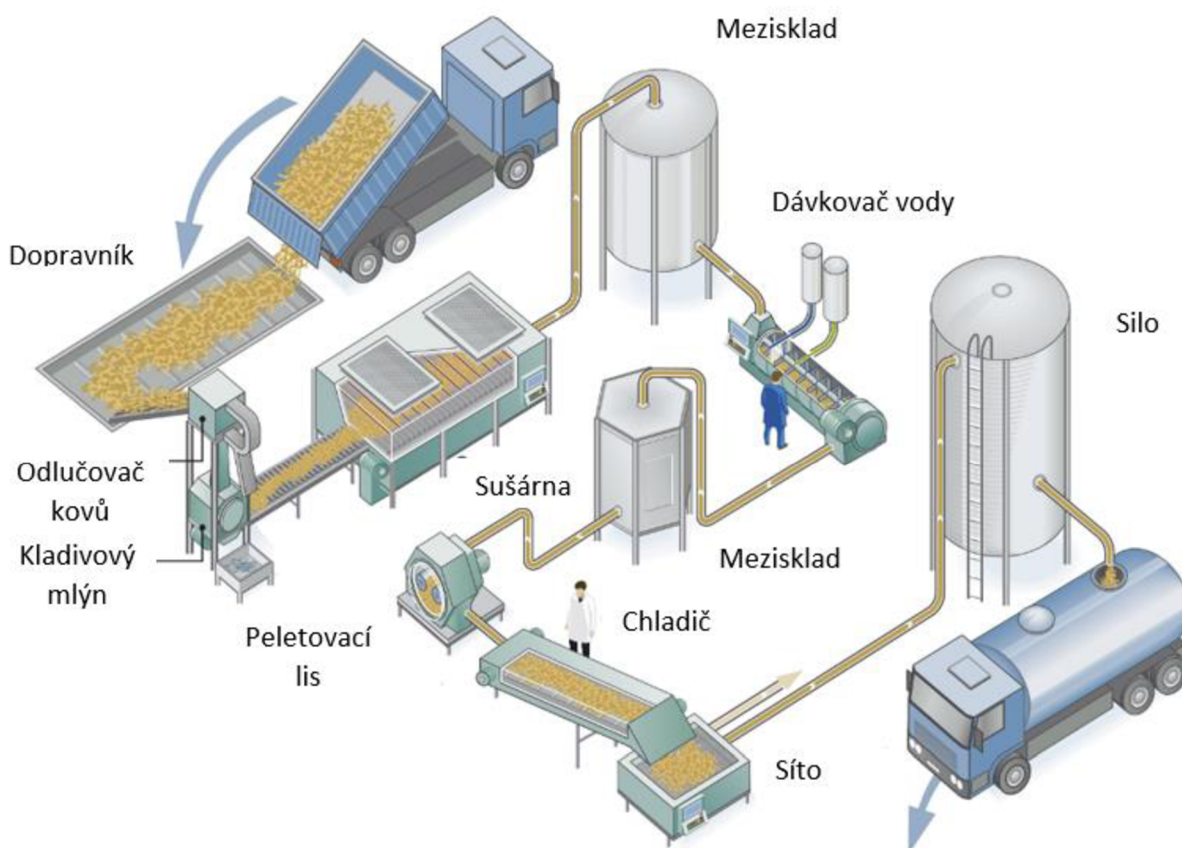
Hlavním zdrojem dřevní biomasy jsou lesy. Kvalitní vytěžené dřevo z lesů v požadovaných rozměrech je obvykle využito v pilařských provozech. Pokud je surovina nevhodná pro pilařské zpracování, například kvůli své velikosti, nabízí se její využití v papírenském průmyslu, nebo pro výrobu třískových desek, či spalování. Dalším významným zdrojem je dřevní biomasa z lesních prořezávek, nebo z plantáže s rychlerostoucími dřevinami, které jsou pěstované přímo pro energetické využití (Hakeem et al., 2015).

Sekundární zdroje

K sekundárním zdrojům dřeva pro spalování patří zejména dřevozpracující průmysl. Např. pilařské zpracování, nábytkářský průmysl či výrobci dřevěných desek. Tyto provozy produkují piliny, hobliny, štěpku, odřezky a kůru a jsou tak spolehlivým dodavatelem suroviny pro výrobu pelet. K sekundárním zdrojům se také řadí recyklované dřevo z použitých výrobků, obalů, stavebnictví a dalších komunálních i průmyslových zdrojů. U těchto zdrojů je nutné kontrolovat kvalitu suroviny tak, aby následně vyrobené pelety splňovaly normy kvality a emise (Tumuluru, 2020).

3.1.2 Proces výroby pelet ze dřeva

Výroba pelet obecně zahrnuje následující kroky: dodávka suroviny, třídění, sušení, mletí, kondicionování, lisování pelet, chlazení pelet, prosévání jemných částic, skladování, balení a distribuci. Do výrobního procesu vstupují mimo jiné nejrůznější strojní zařízení a metody. Na obrázku 1 je schématický pohled na výrobu pelet (Frodeson et al., 2018).



Obrázek 1 Schéma výroby pelet (Jansa, 2011)

Dodávka suroviny

Pelety ze dřeva jsou obvykle vyráběny z pilin a hoblin, v některých případech z kulatiny. Využívá se tvrdého i měkkého dřeva. Dodávaná surovina je zvážena a je změřena její vlhkost. Pokud je vlhkost v rozmezí 10–15 %, lze následně vynechat její sušení. Pokud má surovina vyšší vlhkost, je nutné sušení provést. Pokud je vstupní surovinou kulatina, musí se nejprve odkornit a následně rozštěpkovat. Je-li dodáván kusový odpad z dřevozpracujících podniků, nebo zbytky z prořezávek, je štěpkování rovněž nutné (Abdoli et al., 2018).

Třídění

Před vstupem suroviny (štěpky) do sušárny a dalších strojních zařízení je nutné provést třídění. K tomuto účelu se používají síta a magnety. Během procesu třídění jsou vyseparovány kovy, kameny a další nežádoucí nečistoty (Abdoli et al., 2018).

Sušení

Vstupní surovinu je, jak bylo zmíněno výše, často nutné před dalšími procesními kroky sušit. Využívají se různé typy sušáren. Výběr vhodného zařízení by měl být proveden po zvážení provozních a ekonomických faktorů, specifických pro danou aplikaci. Surovina vstupuje do sušárny většinou s vysokou vlhkostí, zhruba 20–80 %. Teplota v sušárně závisí na retenční době, po kterou se bude surovina sušit. Retenční doba závisí na vstupní vlhkosti sušené suroviny a požadované konečné vlhkosti. Pro správné sušení je vhodné mít stejnou frakci suroviny. Proto je někdy nutné surovinu předsamotným sušením nadrtit. Sušárny lze rozdělit na přímé a nepřímé. U přímých sušáren je zdroj tepla v přímém kontaktu se surovinou, u nepřímých sušáren nikoliv. Častými typy sušáren využívaných před výrobou pelet jsou rotační bubnové sušičky nebo pásové sušičky (Abdoli et al., 2018; Obernberger, Thek, 2010).

Mletí

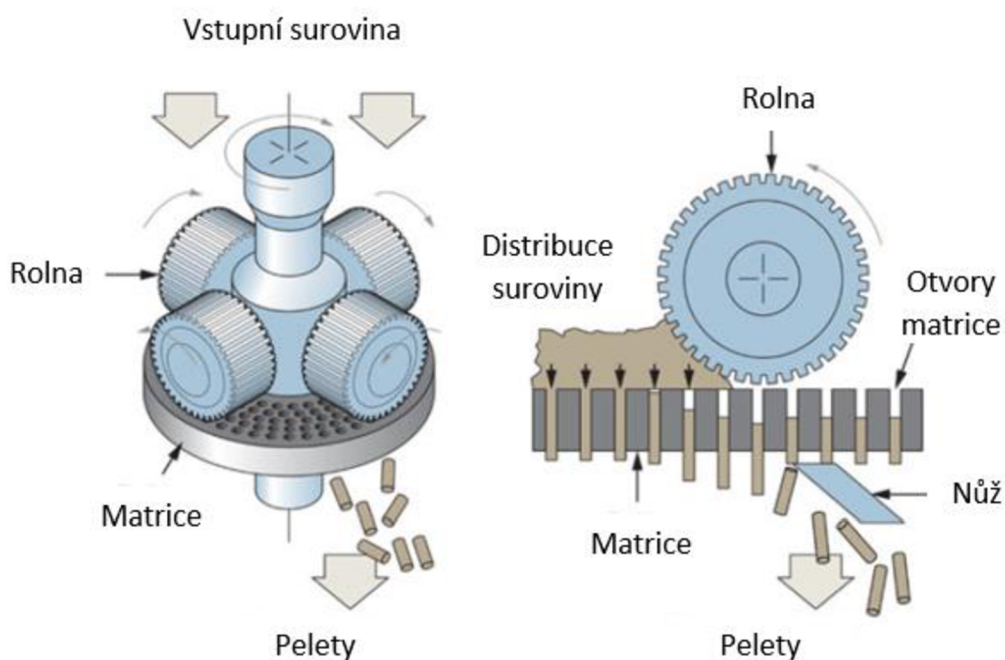
Po prosévání a sušení je surovina přivedena do mlecího zařízení, které je jednou z nejdůležitějších částí celého procesu. Díky správnému mletí je následně možné dosáhnout vysoké kvality a hustoty pelet. Správné namletí má vliv rovněž na průchod materiálu peletovacím zařízením a jeho efektivitu. Ideální velikost částic je 50–85 % minimální tloušťky vyráběných pelet. Nejběžnější zařízení k tomuto účelu je kladivový mlýn (Tumuluru, 2020; Abdoli et al., 2018).

Kondicionování

V sušárně je kromě vysoušení, za účelem lepšího mletí, z části odstraněna i vázaná vlhkost. Během kondicionování se tak pomletý materiál zvlhčuje, případně napařuje, aby změknul. Změknutí částic vede k jejich vzájemnému lepšímu spojení, snadnějšímu procesu peletování a k vyšší pevnosti pelet. Kondicionování probíhá v kondicionéru. Toto zařízení obsahuje směšovací mechanismus, který se skládá z komory a rotujícího míchadla s lopatkami, jež má za úkol promíchávat materiál a přídavné látky (Oberberger, Thek, 2010).

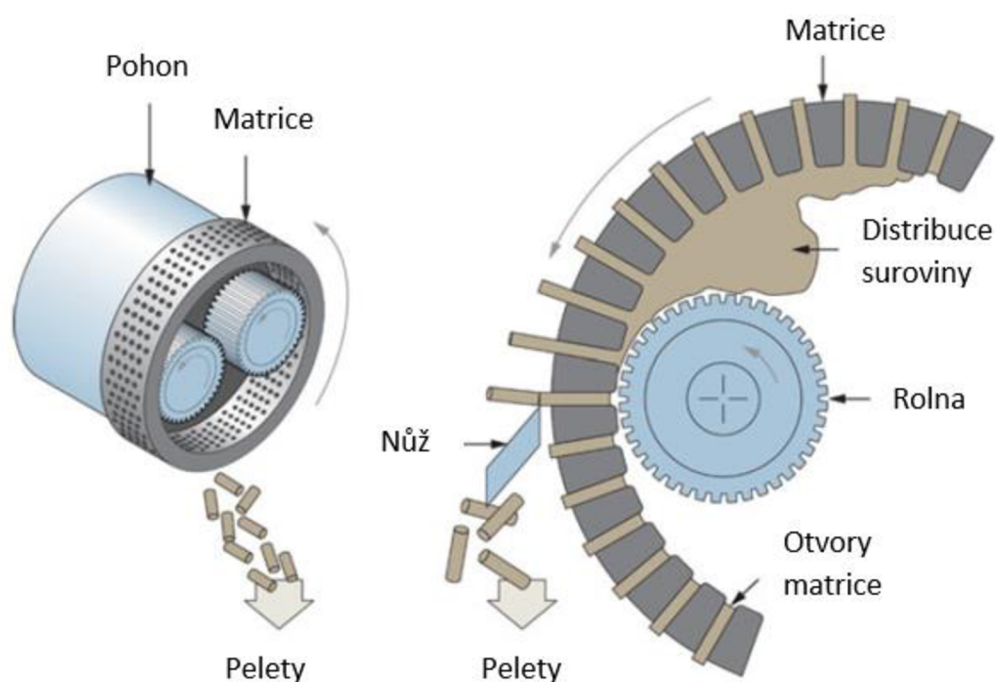
Peletování

Po kondicionování se materiál přesouvá do peletovacího lisu. Nejčastěji se jedná o zařízení, které zobrazuje obrázek 2. Skládá se z matrice a dvou nebo více válců, tzv. roln. Matrice je plochá, kruhová a umístěna horizontálně. Odvalují se po ní dvě až čtyři rolny, které zatlačují materiál do matrice. Pelety jsou na spodní straně matrice odřezávány nožem a padají do zásobníku, nebo jsou odváděny ven ze stroje, například dopravníkem. Matrice je buď statická, nebo pohyblivá. V případě statické matrice se rolny odvalují po matrici. Pokud je matrice pohyblivá, rolny jsou přitlačeny na matrici a třením se otáčejí pouze kolem své osy, a tím zatlačují materiál do matrice. Zařízení se statickou matricí je energeticky úspornější, ale rotační matrice vykazuje lepší distribuci materiálu na matrici (Tumuluru, 2020).



Obrázek 2 Plochá kruhová matrice (Tumuluru, 2020)

Druhým častým typem je prstencová matrice zobrazená na obrázku 3, která je konstrukčně složitější, a používá se ve větších strojích s vyšším výkonem. Matrice ve tvaru prstence je v zařízení umístěna vertikálně a rotuje kolem své osy. Materiál je přiveden dovnitř prstence. Následně je vtlačován pod rolny, které se díky tření otáčejí kolem své osy a zatlačují materiál do otvorů matrice. Na vnější straně jsou vystupující pelety odřezávány nožem a padají do zásobníku, nebo jsou dopraveny ven ze stroje. Peletovací lisy mohou fungovat i jako extrudéry, kdy je peletovaný materiál tlačěn pístem do úzkého kanálku, ve kterém dochází ke zhuštění. Vně zařízení následuje odříznutí pelety nožem (Tumuluru, 2020; Abdoli et al., 2018; Nielsen et al., 2009).



Obrázek 3 Prstencová matrice (Tumuluru, 2020)

Chlazení pelet

Pelety opouštějí peletovací zařízení při teplotě cca 70 °C a vlhkosti 12–18 %. Při ochlazování vzduchem je teplota pelet snížena na 20–25 °C a na vlhkost 8–12 %. Z důvodu eliminace možného poškození pelet v křehkém stavu je vhodné dopravit pelety ihned po výrobě do chladiče. Chlazení pelet se provádí zejména ze dvou důvodů. Je nutné snížit teplotu pelet na teplotu okolí a je nutné snížit vlhkost, která se přidává při kondicionování. Proces chlazení též pomáhá zabránit tvorbě plísní a kondenzaci vlhkosti na peletách. Proudící vzduch se horkými peletami ohřívá a se zvyšující se teplotou je schopen poutat více vlhkosti. Odpařováním vlhkosti z povrchu pelet se vlhkost uvnitř pelet může kapilárně přesouvat na

povrch a odpařovat se také. Pelety se zbavují vody při vyšší teplotě vzduchu, než je teplota vzduchu vstupující do chladiče. Obecně se k chlazení využívají dva hlavní typy zařízení. Vertikální a horizontální chladiče. Ve vertikálním chladiči pelety padají přímo pomocí gravitace z peletovacího lisu do chladičí komory, kde je vzduch nasáván z bočních stran ventilátory a je vyfukován opačným směrem. Tento typ je vhodný pro malé pelety a vyznačuje se jednoduchou konstrukcí a nenáročnou údržbou i nízkými nároky na energii. V horizontálním chladiči jsou pelety dopravovány na ocelovém pletivu, kterým prochází proud vzduchu. U tohoto typu chladiče je výhoda, že pelety zůstávají v klidu v době, kdy jsou křehké (Abdoli et al., 2018; Obernberger, Thek, 2010).

3.1.3 Proměnné vstupní suroviny

Výroba pelet je náročný a komplikovaný proces a vyžaduje materiál vhodných vlastností i důraz na samotný výrobní proces, aby bylo dosaženo dobré kvality produktu. Nejdůležitější proměnné, které ovlivňují kvalitu pelet a účinnost jejich výrobního procesu lze rozdělit do dvou hlavních kategorií. První kategorie jsou vstupní suroviny, a jejich fyzikální a chemické proměnné. Do nich spadá vlhkost suroviny, obsah popela, tvar a velikost částic a chemické složení. Druhou kategorií jsou proměnné procesu výroby, mezi které patří teplota, tlak a čas (Tumuluru, 2020; Abdoli et al., 2018)

Vlhkost

Vlhkost působí během peletování jako pojivo želatizací škrobu, zlepšuje soudržnost pelet a kvalitu jejich hutnění. Zvýšení vlhkosti suroviny na optimální hodnotu výrazně zvyšuje pevnost, odolnost a stabilitu pelet. Optimální vlhkost je obecně pro dřevní materiály 5–12 % (Matúš et al., 2015).

Obsah popela

Vysoký obsah popela v peletách snižuje účinnost spalovacího zařízení a toto zařízení je nutné častěji čistit. U kvalitních pelet ze dřeva by měl být obsah popela menší než 0,7 %. Vedle množství popela je důležitý i bod tání popela, který je dalším významným faktorem při výběru suroviny pro výrobu pelet. Tento faktor je ovlivněn chemickým složením biomasy, zejména obsahem vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku. Vápník a hořčík zvyšuje bod tání popela, draslík a sodík tento bod snižuje. Bod tání popela by měl být vyšší než 1200 °C. Nižší bod tání popela má za následek tvorbu strusky a usazenin ve spalovací komoře (Abdoli et al., 2018).

Velikost a tvar částic

Výhoda menších částic se projeví během kondicionování, protože materiál dezintegrováný na menší částice má větší povrch, který umožňuje rychlejší a snadnější prostup tepla a vlhkosti. Tato vlastnost je výhodná i během sušení. Menší částice se také svým povrchem mohou lépe navázat na ostatní částice pelety. Jemné částice přispívají k vyšší hustotě pelet a vyšší kapacitě peletovacího zařízení, neboť materiál snadněji prochází otvory v matrici. Hrubě mletý materiál vede spíše k méně odolným peletám, které jsou náchylnější k rozpadu. Náklady na mletí, za účelem získání menších částic, je nicméně nutné porovnat s přínosy pelet vyšší kvality. Příliš jemná frakce může ucpat peletovací lis, způsobit komplikované čištění stroje a snížení účinnosti výroby. Ideální velikost namletých částic tedy záleží na vlastnostech peletovaného materiálu a velikosti pelet (Tumuluru, 2020; Obernberger, Thek, 2010)

Chemické složení

Zastoupení celulózy, hemicelulózy a ligninu tvoří důležitou charakteristiku vstupního materiálu. Tyto jeho zásadní složky a další chemické látky mají významný vliv na trvanlivost, pevnost a výhřevnost pelet (Abdoli et al., 2018).

Výhřevnost

Výhřevnost jehličnatého dřeva je v průměru zhruba o 2 % vyšší než u dřeva listnatého. Zejména z důvodu vyššího obsahu ligninu v jehličnatém dřevu a vyššího obsahu extraktivních látek. Lignin se vyznačuje výhřevností přibližně 27,0 MJ/kg a extraktivní látky výhřevností přibližně 35,9 MJ/kg. Tyto hodnoty jsou zřetelně vyšší než u celulózy (17,3 MJ/kg) nebo hemicelulózy (16,2 MJ/kg) (Günther et al., 2012).

Pevnost a trvanlivost

Vláknitý charakter celulózy tvoří pevnou strukturu buněčných stěn. Tato skutečnost zvyšuje pevnost a odolnost pelet. Zároveň však hydrofilní povaha celulózy snižuje jejich voděodolnost. Amorfní struktura hemicelulóz podporuje rovněž absorpci vody a má negativní vliv na její zpětné odevzdávání. Tím prodlužuje dobu sušení. Hemicelulóza také plní adhezni funkci, která pomáhá zlepšit pevnost a odolnost pelet. Lignin ve dřevě působí jako pojivo, udržuje celulózová vlákna pohromadě v pevné struktuře. Tuto funkci si lignin zachovává ve struktuře pelety a má velký vliv na mechanickou odolnost pelet, i na absorpci vody, a to díky své hydrofobní povaze. Obecně lze říci, že rozměrové stability a mechanické odolnosti pelet

je dosažena, pokud jsou vyrobené pelety ochlazený bezprostředně po výrobě, z důvodu vytvrzení změkklého termoplastického ligninu, případně dalších přidaných pojivých látek (Abdoli et al., 2018; Frodeson et al., 2018).

3.1.4 Proměnné výrobního procesu

Proměnné peletovacího procesu tvoří nemateriální faktory. Jedná se o soubor podmínek, které působí na peletovaný materiál během výrobního procesu. Významné jsou tlak, teplota a čas (Abdoli et al., 2018).

Teplota

Kondicionování materiálu před vstupem do peletovacího lisu snižuje jeho odpor vůči působícímu zatížení během peletování, což má za následek zvýšenou stálost pelet. Teplotní rozmezí se může pohybovat v rozsahu od T_g (teplota skelného přechodu) až po horní teplotu. Bylo zjištěno, že stálost pelet byla nižší, pokud byla při výrobě použita teplota vyšší než z oblasti skelného přechodu. Teplota a vlhkost společně způsobují želatinaci škrobu, který při peletování působí jako pojivo (Tumuluru, 2020; Puig-Arnavat et al., 2016).

Tlak

Tlak je jedním z nejdůležitějších faktorů a hraje důležitou roli v konečné kvalitě pelet. Použitý tlak ovlivňuje hustotu a ovlivňuje mechanickou pevnost zvýšením plastických deformací. Aplikovaný tlak závisí na rozměrech matrice (velikosti otvoru, jeho délce a koeficientu tření) a na peletovaném materiálu. Objemová hmotnost pelet se zvyšuje s rostoucím tlakem (Tumuluru, 2020; Stelte et al., 2011).

Čas

Peletovací čas může ovlivnit kvalitu zhutnění a jeho správná volba závisí na typu suroviny a použitém tlaku. Čím nižší tlak, tím důležitějším faktorem je peletovací čas. Při velmi vysokém tlaku hraje zanedbatelnou roli (Li, Liu, 2000).

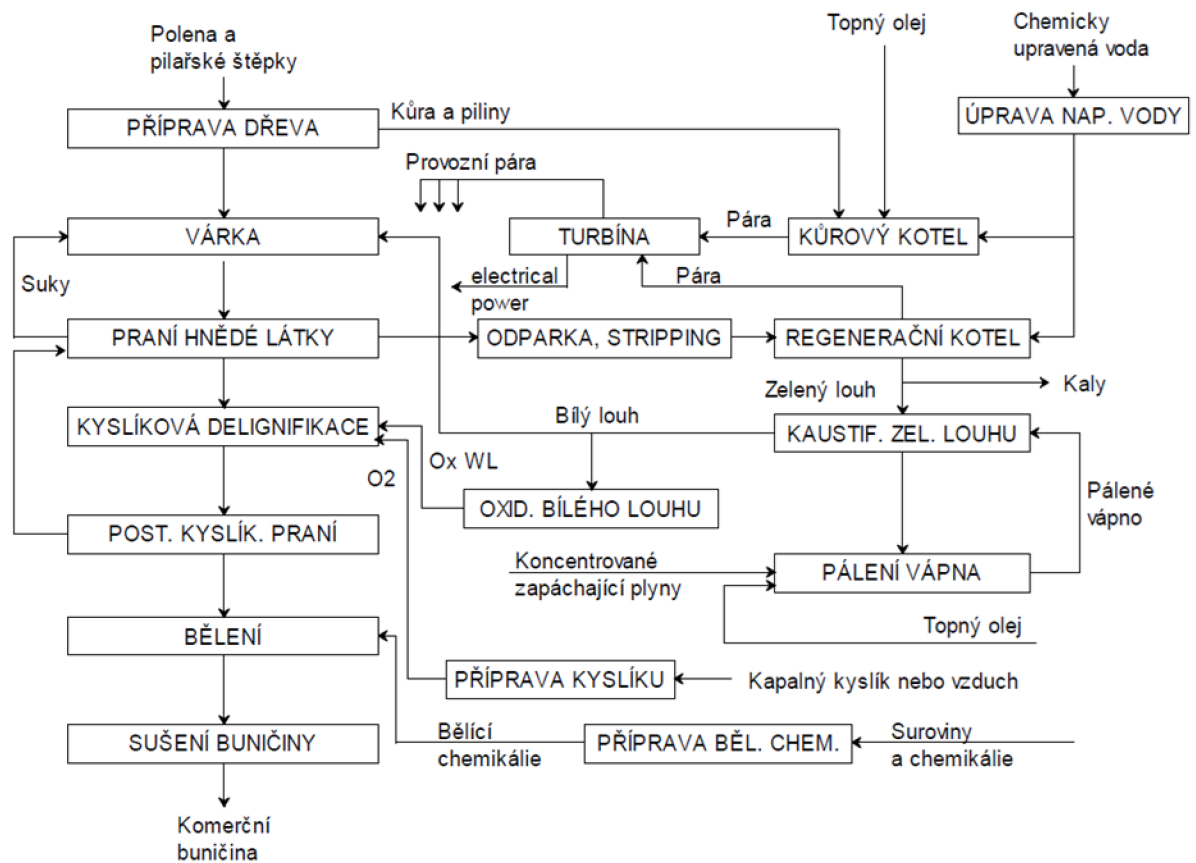
3.2 Sulfátová výroba buničiny

Hlavní a nejčastěji používaný technologický způsob výroby primárních vláken v papírenském průmyslu se nazývá sulfátový proces, někdy také, přeloženo z angličtiny, kraftový proces. Důvod jeho častého využití spočívá ve výborných pevnostních vlastnostech vyráběné buničiny, možnosti regenerace použitých chemikálií a v neposlední řadě možnosti

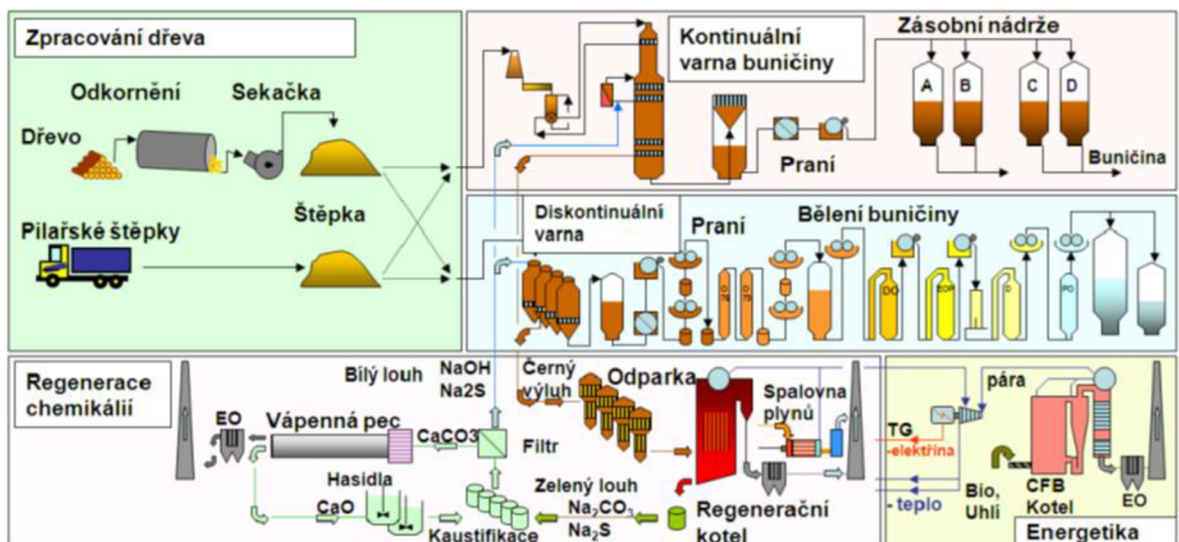
využívat pro tento proces dřevo jehličnatých i listnatých stromů. Při výrobě sulfátové buničiny vstupují do výrobního procesu dvě základní suroviny, kterými jsou voda a dřevo. Dále se procesu účastní chemikálie důležité pro várku a bělení. Během regeneračního cyklu je přidáván síran sodný (Na_2SO_4), který kompenzuje ztráty chemikálií. Od něj je pojmenován celý výrobní proces jako “sulfátový”. Chemikálie použité při regeneraci aktivně nevstupují do samotné várky. Při chemickém procesu se ze struktury dřeva uvolňují vlákna a zároveň se za přispění vysoké teploty ve varném louhu rozpouští a uvolňují hemicelulózy a lignin (Jurczyková, Kačík, 2020; Popa, 2013).

Jako aktivně působící chemikálie u sulfátového způsobu výroby buničiny jsou ve várce používány: hydroxid sodný neboli louh (NaOH), který je přibližně 65%, dále se využívá sulfid sodný (Na_2S) cca 35%. Vzhledem k využití značného množství louhu je prostředí várky zpočátku velmi zásadité, pH 13–14. Tento způsob rozvlákňování lze označit za alkalický. Zásaditost várky ale během procesu postupně klesá, neboť při rozvlákňování struktury dřeva vznikají organické kyseliny, které původní pH ovlivňují (Jurczyková, Kačík, 2020).

Výrobní provozy, které využívají sulfátový způsob výroby buničiny, mohou být integrované, což znamená že připravená mokrá buničina je přímo dopravena k výrobní lince papíru. Neintegrované výrobní provozy musí buničinu odvodnit, vysušit, a expedovat k dalšímu zpracování. Hlavní části v celulózce jsou následující: příprava surovin, chemická delignifikace, bělárna, regenerační systém a koncová čistička odpadních vod. Obrázek 4 zobrazuje hlavní procesy výroby sulfátové buničiny. Obrázek 5 znázorňuje přehled procesů výroby sulfátové buničiny včetně regenerace chemikálií (Suhr et al., 2015).



Obrázek 5 Schéma hlavních procesů výroby sulfátové buničiny (Jurczyková, Kačík, 2020)



Obrázek 4 Přehled procesu výroby sulfátové buničiny včetně regenerace chemikálií (Jurczyková, Kačík, 2020)

3.2.1 Zpracování dřeva

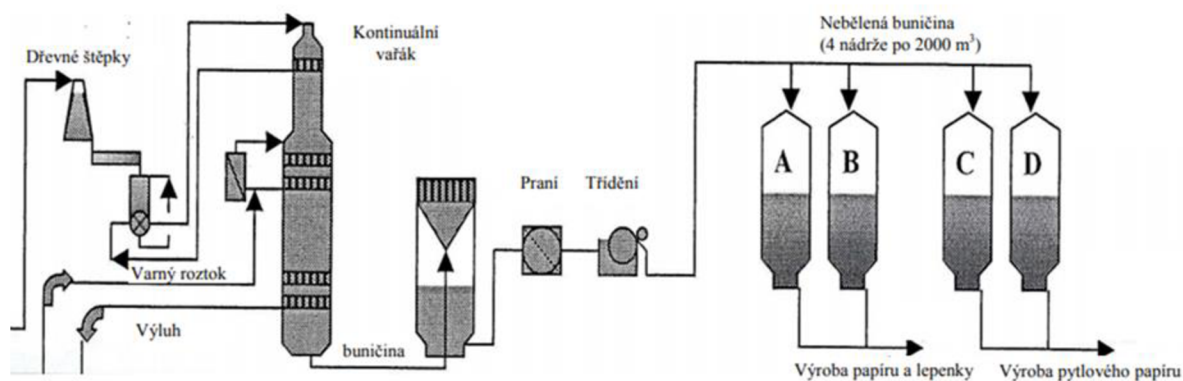
Vstupní surovinou podniku je buď připravená štěpka, která je již často zbavena kůry a je nutné ji pouze třídit, či prát, nebo jsou vstupní surovinou polena vymanipulovaná z lesa.

Ty je třeba nejdříve odkornit a poté z nich vytvořit štěpku. Odkorňování probíhá většinou v odkorňovacím bubnu, kde se polena o sebe vzájemně odírají a kůra se z nich lépe odstraňuje. Předností výroby buničiny sulfátovým způsobem je skutečnost, že předpřipravené dřevo může obsahovat lýko, malé množství kůry i smůlu. Odkorněná polena se následně štěpkují a jsou roztrženy podle velikosti. Stejnoměrnost frakce zlepšuje vlastnost výsledné buničiny (Sixta, 2006).

3.2.2 Vaření

Štěpka je ve vařáku rozvlákňovaná pomocí působení tzv. bílého louhu. Bílý luh obsahuje sulfid sodný (Na_2S) a hydroxid sodný (NaOH). Poměr NaOH a Na_2S bývá 3:1 nebo 4:1. Sulfid sodný způsobuje vyšší výtěžnost buničiny a její vyšší pevnost. Z 1000 kg štěpků lze získat cca 350 kg buničiny. Objem louhu se do varného kotle dávkuje podle požadavku na kvalitu, cca $\frac{1}{4}$ hmotnosti suché štěpky. Sulfid sodný je hydrolyzován vodou podle rovnice: $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{NaHS}$ (hydrogensulfid sodný) (Jurczykova, Kačík, 2020).

Bílý luh se ředí tzv. černým louhem, který je již použitý, procentuální zastoupení černého louhu je ve várce cca 30–50 %. Množství přidávaného černého výluhu závisí od finálního využití buničiny. Luh se zahřívá v předehřivači mimo vařák, proto se stále pohybuje mezi předehřivačem a vařákem. Várky mohou být vařeny v diskontinuálních anebo v kontinuálních vařácích. Při diskontinuálním procesu várky se předehřáté štěpky a luh umístí do vařáku, kde probíhá vaření při 160–180 °C za tlaku 7–9 atm. Délka várky se pohybuje mezi 3 až 6 hodinami. V momentě, kdy je naměřeno požadované číslo kappa (stupeň delignifikace), neboli zbytkový lignin, se obsah z vařáku přesouvá do vyprazdňovací nádrže a cyklus se znovu opakuje. Teplo z ohřátého černého louhu se využívá k předehřátí další várky štěpky. Zbytkový obsah ligninu je u várky v kontinuálním vařáku, zobrazeno na obrázku 6, určen chemikáliemi, zádržnou dobou, náplní dřeva a teplotou ve varné zóně. Je nutné předehřát nejprve štěpky parou, štěpky jsou dále impregnovány varným louhem v impregnační nádobě, odkud putují do hlavního vařáku. Teplota ve vařáku je 155–175 °C. Doba vaření při této teplotě je zhruba 60–120 min. Během vaření vznikají páry a plyny. Ty jsou odváděny do chladiče, kde se kondenzují. Zkondenzovaný odplyn obsahuje vodu, methylalkohol a terpentýn, který lze oddělit a využít (Suhr et al., 2015; Holik, 2013).



Obrázek 6 Proces vaření štěpků v kontinuálním vařáku (Jurczyková, Kačík, 2020)

3.2.3 Delignifikace

Pokud má být na konci výrobního procesu výsledkem bělená buničina, dochází kromě delignifikace rovněž k následné kyslíkové delignifikaci s možností pracího mezistupně a poté k bělicímu procesu. Pokud naopak má být výsledkem buničina nebělená, kyslíková delignifikace a bělení neprobíhají. Dochází zde pouze k delignifikačnímu procesu. Tento proces, do kterého vstupují polysacharidy (celulóza a hemicelulóza) a lignin, je de facto extrakcí. Na dřevo působí louh jako varná chemikálie, kterým je lignin odstraňován. Během tohoto procesu dochází rovněž k odstraňování polysacharidů. V jakém poměru záleží na době várky, teplotě várky, vstupním materiálu, vlastním varném roztoku i na jeho zanášce a hydromodulu. Z počátku vaření jsou degradovány zejména hemicelulózy. Odolnější složka dřeva lignin se začíná rozpouštět až při vyšších teplotách, zhruba okolo 140 °C (Jurczyková, Kačík, 2020).

Cílem delignifikace je odstranění ligninu i ze střední lamely, nikoliv pouze z buněčných stěn. Toto odstranění usnadní oddělení dřevních vláken od sebe navzájem. Snahou je chemicky a teplotně rovnoměrně působit na všechny vařený materiál. Aby toho bylo snadněji docíleno, a to i v případě dutin naplněných vzduchem uvnitř vařené štěpky, je dobré, tento materiál určený k delignifikaci, nejprve napařit horkou párou. Ta sníží podíl vzduchu v napařovaném materiálu a varný louh se snadněji dostane, za přispění zvýšeného tlaku, do vnitřních prostor dřeva. Delignifikace způsobuje u ligninu nejprve neutralizaci hydroxylových skupin ($-OH$). Následně probíhá hydrolýza ligninu, během které vznikají sodné soli, rozpustné ve vodě. Poté dochází k zásadní redukci ligninu, zhruba o 90 %. Na konci procesu delignifikace se snižuje účinek delignifikačního procesu, polysacharidy a lignin mezi sebou vytvářejí nové vazby a významně degraduje celulóza. Ztráty celulózy jsou u sulfátového způsobu výroby buničiny zhruba 10–15 % (Jurczyková, Kačík, 2020).

3.2.4 Praní

Buničina vzniklá vařením má hnědou barvu a je z ní nutné vyprat varné chemikálie a rozpuštěné organické látky. Obecně je snaha o dosažení velmi koncentrovaného výluhu, který se při praní buničiny odděluje z důvodu další regenerace alkálií. Zhruba 50 % dřevní suroviny je během vaření rozpuštěno. Praní probíhá nejčastěji v bubnových pračkách za využití diskontinuálního vařáku. V případě kontinuálního vařáku se využívá prací zóny v rámci vařáku, na kterou následně navazuje další prací zařízení v podobě bubnových praček, lisů apod. Novodobé výrobní linky zahajují praní již ve vařáku, kde se namísto horkého černého výluhu buničina pere studeným louhem. Kvalita praní je spjata s typem využívaného pracího zařízení, také je ovlivněna konzistencí buničiny, množstvím využití vody a teplotou. Pro větší efektivitu se do prací vody přidává oxid uhličitý. Černý sulfátový louh se odvádí do zásobní nádrže, kde se na povrchu tvoří zmýdelněné části pryskyřice. Jejich sběrem a zpracováním lze získat například tálové mýdlo, tálový olej, pryskyřice apod. Vypranou buničinu je ještě potřeba zbavit nejrůznějších suků a dalších nežádoucích příměsí. K tomu slouží tlakové a vířivé tříděče, filtry a vibrační zařízení (Bajpai, 2015; Suhr et al., 2015).

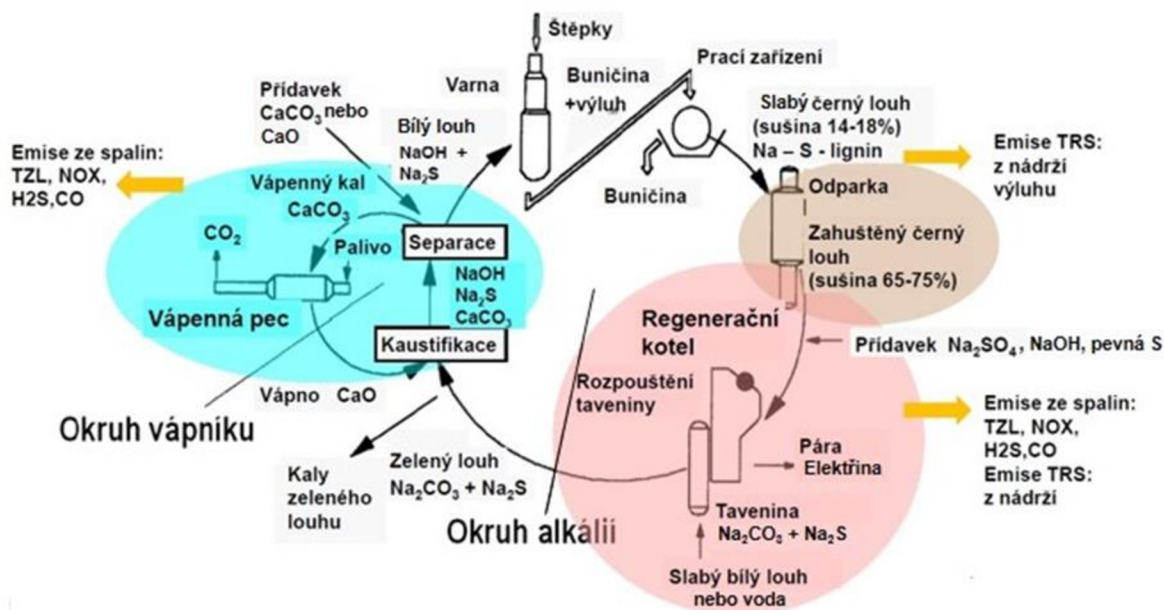
3.2.5 Kyslíková delignifikace a bělení

Po vaření je možné znovu provést delignifikační proces, tentokrát kyslíkovou delignifikaci ať už jednostupňovou, nebo vícestupňovou s pracím mezistupněm. Delignifikace probíhá v zásaditém prostředí za zvýšeného tlaku a při teplotě přibližně 100 °C. Výtěžnost buničiny může být touto delignifikací snížena v řádu několika málo jednotek procent. Pokud je vyžadována vysoká bělost buničiny, je i po tomto procesu odstraňování ligninu nutné provést bělení, které zvyšuje bělost odstraněním či zoxidováním zbylého ligninu. Tímto postupem se výrobci snaží docílit požadované kvality, bělosti a čistoty buničiny. Existují nejrůznější způsoby bělení. V dnešní době jsou rozdělovány na dvě základní metody. První metodou je metoda ECF, tedy bělení bez použití chlóru v jeho elementární nebo plynné podobě. Druhou metodou je TCF, tedy metoda nepoužívající chlór ani chlorované sloučeniny. Starší metody chlór v procesu využívaly. Ten má ale nepříznivý dopad na životní prostředí. Metoda TCF bez použití chlóru je ekologická, nicméně náročnější na provoz z důvodu vysoké teploty, tlaku a vysoké hodnoty pH během procesu. Samotný proces bělení má několik stupňů. V dnešní době je velmi rozšířený třístupňový bělicí proces (Suhr et al., 2015).

3.2.6 Regenerace chemikálií

Regenerace chemikálií má za úkol zejména zpětné získávání varné anorganické chemikálie. V rámci tohoto procesu lze také získávat energii spalováním organických látek, výrobou páry a následně elektřiny, získávat vedlejší produkty organického charakteru, například tálové mýdlo, a eliminovat znečištění odpadních vod a vzduchu systémem čištění a filtrů. Regenerace varných chemikálií probíhá v rámci několika hlavních regeneračních procesů zobrazených na obrázku 7, kterými jsou odpařování černého výluhu, spalování zahuštěných výluhů v regeneračním kotli a kaustifikace. Výstup z procesu vaření je sulfátový lough a buničina ve formě vláken. Černý lough obsahuje organické látky a varné anorganické chemikálie. Po dovaření je nutné vlákna oddělit a dopravit černý lough do regeneračního kotle, kde se varné chemikálie regenerují. Černý lough se spaluje, respektive jeho organické látky, a tím je získávána energie. Před spalováním je nutné černý výluh zahustit, neboť obsahuje zhruba 14–18 % sušiny. Zahuštění probíhá ve vícestupňové odparce na zhruba 70–85 % sušiny. Takto zahuštěný černý lough má výhodu lepší regenerace sodíku a síry, zároveň vysoké energetické účinnosti při spalování v regeneračním kotli, což zajišťuje energetickou soběstačnost celulózek. Výhodou je rovněž snížení kouřových emisí (Jurczykova, Kačík, 2020; Biermann, 1996).

Zelený lough, který obsahuje uhličitan sodný (Na_2CO_3) a zejména sulfid sodný (Na_2S), vzniká rozpuštěním taveniny z regeneračního kotle ve slabém bílém louhu nebo ve vodě. Tento lough je kaustifikován vápnem a čistí se nebo probíhá jeho filtrace. Z Na_2CO_3 vzniká hydroxid sodný a z něj následně již bílý lough. Nečistoty a popel jsou odváděny jako kal. Vápenný kal z uhličitanu vápenatého, který vzniká kaustifikací, je separován z bílého louhu. Musí být vyprán a kalcinován v peci za vysoké teploty. V peci probíhá endotermická reakce, je tedy nutné k tomuto procesu dodávat energii. Takto probíhá regenerace vápna. Během práce s černým louhem vzniká riziko uvolnění plynů ve formě sloučenin redukované síry, nebo oxidu siřičitého. Emisím těchto plynů je nutné předcházet využíváním správných technik. Pachové látky na bázi síry jsou energeticky využité ve spalovně, vápenné peci, či v regeneračním kotli. V pračce plynů jsou upravovány kouřové plyny ze spalovny, odebírá se z nich teplo rekuperací a odstraňuje oxid siřičitý. Plyny ze spalovny mohou využité i na výrobu hydrogensíranu sodného (NaHSO_4). Jeho využití se nabízí v procesu bělení. Voda z pračky plynů se odvádí zpět na regeneraci chemikálií (Jurczykova, Kačík, 2020; Suhr et al., 2015).



Obrázek 7 Regenerace chemikálií v sulfátové celulózce (Jurczyková, Kačík, 2020)

3.2.7 Černý louh

Černý louh je vedlejší produkt z procesu rozvlákňování, resp. vaření. Spaluje se v regeneračním kotli, kde se regenerují použité chemikálie. Obsahuje přibližně polovinu dřeva rozpuštěného při rozvlákňování. Vlastnosti černého louhu závisí na surovině, tj. dřevu, procesu rozvlákňování a metodách sušení černého louhu. Nicméně před spalováním se typický černý louh skládá přibližně z jedné třetiny z varných chemikálií, z jedné třetiny z biomasy a z jedné třetiny z vody. Výhřevnost sušiny černého louhu je obvykle 13,4–15,5 MJ/kg (Mikannen, 2000).

Díky hlavním varným chemikáliím NaOH a Na₂S je v sušině černého louhu obvykle zhruba 20 % sodíku. Vzhledem k hlavním varným chemikáliím se Na a S nazývají procesními prvky v černém louhu. Ve skandinávských výluzích je relativně vysoký obsah síry, zhruba 5–6 %. Pro porovnání v severoamerických výluzích přibližně 3 %. Koncentrace neprocesních prvků K a Cl se liší především v závislosti na surovině a hromadění těchto prvků ve výrobním procesu. Například pobřežní severoamerické louhy obsahují až 2–3 % chlóru, zatímco nejvyšší obsah chlóru ve Finsku je asi 1 % v sušině spalovaného černého louhu. V regeneračním kotli se část anorganických látek v černém louhu odpařuje, zbytek je recyklován zpět do výrobního procesu. Mezi tyto prvky tedy obvykle patří Na, K, S, Cl, které tvoří kondenzovatelné sloučeniny ve spalinách. Obvykle se uvádí, že unášené částice se skládají z 20–45 % Na₂SO₄, 50–70 % Na₂CO₃, 2–5 % NaCl, 0,3–0,6 % Na₂S a určitého množství nespáleného organického materiálu (Mikannen, 2000).

Většina tepla při spalování černého louhu vzniká spalováním biomasy. Hlavními organickými složkami černého louhu jsou lignin a alifatické karboxylové kyseliny. Tyto látky, mimo jiné sloučeniny biomasy v černém louhu, mají zásadní vliv na vlastnosti spalování černého louhu. Alifatické karboxylové kyseliny ovlivňují počáteční fázi hoření, zatímco koncentrace ligninu ovlivňuje hoření kapek černého louhu, tedy pozdější fázi hoření (Mikannen, 2000).

Černý louh se před spalováním suší běžně na obsah 55–60 % sušiny a při použití moderních kotlů přibližně na 80 %. Současně s modernizací kotlů se spalováním černého louhu s vysokým obsahem sušiny zvýšila energetická výtěžnost, snížily emise a zvýšil odpar v topeništi. Voda v louhu je hlavním zdrojem vodní páry v topeništi regeneračního kotle, a proto se v důsledku zvyšujícího se obsahu sušiny černého louhu obsah vody ve spalinách v průběhu let snížil. Vzhledem ke skutečnosti, že velká část organických látek obsažených v černém louhu pochází ze dřeva, jehož se ve varných chemikáliích rozpustí zhruba polovina, lze spalovaný louh pokládat za biomasu. Paliva z biomasy lze považovat za CO₂ neutrální paliva, protože při fotosyntéze spotřebují zhruba stejné množství CO₂, jaké se uvolní při spalování (Vakkilainen, 1998).

3.2.8 Regenerační kotel

V topeništi regeneračního kotle se spalují organické látky rozpuštěné v černém louhu a pro další použití v procesu výroby buničiny se regenerují anorganické prvky. Teplo v podobě horkých spalin, uvolněné spalováním černého výluhu, ohřívá vodu ve výměnících regeneračního kotle a přeměňuje ji na páru, která je následně vedena do turbíny. Kinetická energie roztočené parní turbíny je přeměněna na elektřinu. Voda do celého systému natéká nejprve do ekonomizéru, kde je přehřívána spalinami, které procházejí kolem výměníků. Dále je vedena ve spádových potrubích ve stěnách kotle, kde se dále ohřívá a vzniká pára. Pára se dostává do parního bubnu, odkud putuje do přehříváku, který zajistí suchou páru. Ta vstupuje do turbíny suchá a je zajištěno, že lopatky nebudou poškozeny vodou v kapalném skupenství (Kronqvist, 2020; Vakkilainen, 2005).

Během přeměny jednoho druhu energie na jiný dochází k energetickým ztrátám, to platí i v případě výroby elektřiny parní turbínou. Přesto jsou, díky regeneračním kotlům, celulózky a papírny do značné míry energeticky soběstačné. Kromě výroby energie a regenerace chemikálií lze regenerační kotel využít i k energetickému zpracování dalších odpadů, např.

kalů z biologické úpravy vody nebo pachových plynů z procesu rozvláknování (Kronqvist, 2020).

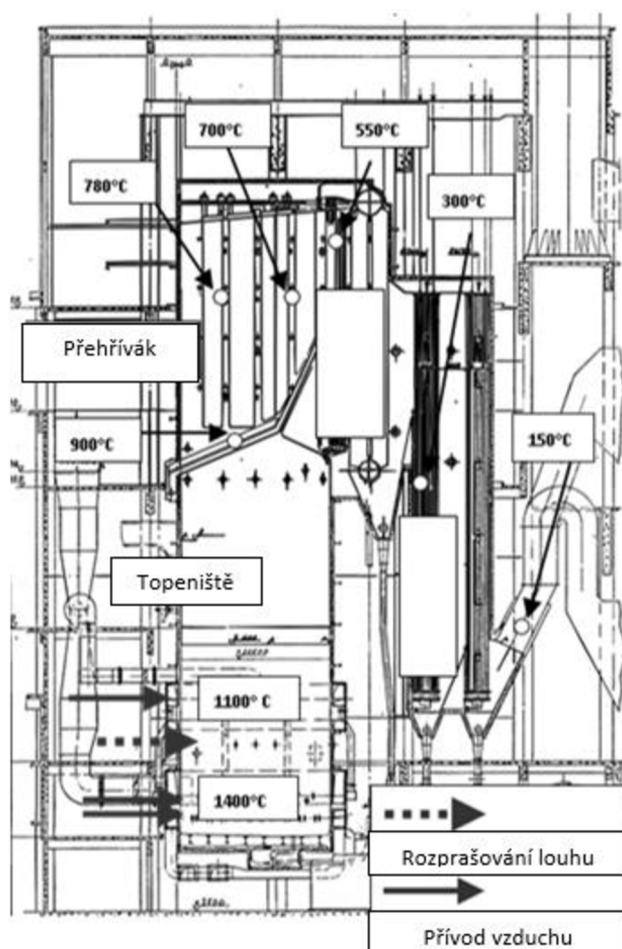
Moderní regenerační kotel může spálit 3000 tun černého louhu denně. V oblasti spalování se využívá několik trysek, které rozstříkují černý louh do topeniště ve formě kapiček. Část kapiček je v průběhu letu spalována, část hořících kapiček se usazuje na dně pece, kde tvoří vrstvu taveniny, jejíž povrch z důvodu obsahu nespálených látek hoří. Části kapiček a popílku vznikajícího jejich spálením jsou v letu unášeny, spalinovým potrubím, z topeniště vzhůru v proudu horkých spalin k výměníkům tepla. V této části se teplo ze spalin předává vodě a páře ve výměnících. Nejteplejší oblast konvekční sekce se nazývá oblast přehříváku, další sekce jsou oblast zásobníku a ekonomizér. Výměníky tepla je nutné průběžně čistit od sazí (Mikannen, 2000).

Regenerační kotle pracují s několika úrovněmi spalovacího vzduchu. Spalovací vzduch se do topeniště obvykle přivádí třemi až pěti úrovněmi trysek. V nejnižší části pece se primární vzduch vhná velkým počtem trysek umístěných na všech čtyřech stěnách pece. Primární vzduch udržuje správnou teplotu lože i reaktivní vrstvu uhlíku na vrchu taveniny. Tavenina je roztavená směs solí uvolněných při spalování černého louhu. Vytéká z kotle do rozpouštěcí nádrže výtokovým otvorem, pro další využití. Sekundární vzduch má velký vliv na průběh proudění vzduchu a následně na výkon spalování. Účelem terciárního nebo kvartérního vzduchu je spálit případně nespálené unášené látky a dokončit promíchání spalin před jejich výstupem z topeniště (Kronqvist, 2020; Mikannen, 2000).

Z důvodu taveniny na dně topeniště, rozprašování černého louhu v dolní části regeneračního kotle a přívodům vzduchu z několika úrovní trysek po výšce topeniště se rozlišují horizontální a vertikální charakteristiky spalin. V nejnižší části pece je kyslík spotřebováván spalováním uhlíku na horní vrstvě taveniny. Z rozstříku černého louhu ve spodní části topeniště se uvolňuje velké množství vodní páry a organických těkavých látek. Pod úrovní rozstříku louhu, kde dochází k většině spalování těkavých látek, je teplota plynů nejvyšší, přibližně 1300–1400 °C. V úrovni přívodu sekundárního vzduchu se teplota spalin snižuje přibližně na 1100 °C. Před přehříváky je obvykle výstupní teplota z topeniště přibližně 900 °C. Regenerační kotel s typickými teplotami spalin zobrazuje obrázek 8 (Mikannen, 2000).

Pevné částice v rámci proudu spalin, které projdou systémem výměníků, jsou zachytávány do zásobníků popela, případně elektrostatickými odlučovači a jsou z velké části následně recyklovány zpět do odparky a černého louhu jako cenné procesní chemikálie. Část je odebírána pryč z výrobního procesu z důvodů regulace obsahu sulfidů a chloridů, které způsobují korozi vnitřního zařízení regeneračního kotle (Leitner, 2022).

Technický pokrok v oblasti konstrukčních materiálů zajistil možnost aplikace vyšších teplot a tlaků v regeneračním kotli. Díky tomu je umožněn vyšší odpar sodíku a navázání více SO₂ (oxid siřičitý). To umožňuje vznik síranu sodného (Na₂SO₄). Moderní kotle jsou tak schopné lepší regenerace varných chemikálií, zároveň zajišťují nižší emise SO₂ a mají vyšší účinnost. Na druhou stranu vysoká teplota způsobuje vyšší emise oxidů dusíku (NO_x). Tato problematika proti sobě staví na jedné straně nízké emise NO_x, kterých může být docíleno snížením sušiny ve výluhu a teploty v kotli. Na straně druhé potenciálně vyšší výrobu energie (Jurczyková, Kačík, 2020).



Obrázek 8 Typické teploty spalin v regeneračním kotli (Mikannen, 2000)

3.2.9 Popel

Anorganické složení dřeva bývá určováno z popela po jeho spálení, tzv. vyžiháním. Výjimku tvoří dusík a síra. Během procesu spalování oxidují ve dřevě obsažené organické složky na CO_2 a H_2O , které se mění na plynné skupenství. Vodík a uhlík oxidují za pomoci kyslíku, který je ve dřevě obsažen. Dusík se také přetváří na plynné skupenství, tedy do formy N_2 , nebo do formy svých oxidů. Síra se mění z části na oxid siřičitý a z části na siřičitany a sírany, které lze najít v popelu. Celkem je procentuální zastoupení popela u dřevin uváděno zhruba 0,15–9 %. Tyto hodnoty platí pro hmotnost dřeviny jako celku. Hodnoty varíují v závislosti na částech dřeviny, zda se jedná o větve, listy, lýko, kůru, běl, jádro atd. Rozdíly jsou dány zejména intenzitou metabolických procesů v jednotlivých částech dřeviny. Důležité zastoupení v popelu mají uhličitany, které vznikají redukcí uhlíku. V popelu nalezneme například uhličitán sodný a uhličitán draselný, dále uhličitán vápenatý a uhličitán hořečnatý. Kromě uhličitánů se zde vyskytují také již zmíněné, sírany, ale i křemičitany a fosfáty. Minerální látky obsažené v popelu, jako draslík, fosfor, vápník a hořčík, předurčují jeho využití v zemědělství v podobě hnojiva. Popel je z větší části, přibližně ze $\frac{3}{4}$, rozpustný ve vodě. Zbylá čtvrtina tvoří obsah, který rozpustný není (Jankovský et al., 1999).

3.2.10 Dosavadní využití popela

Popel ze spalovacího procesu dřeva lze dle hrubosti frakce dělit na dvě kategorie. Popel hrubší frakce, který zůstává pod topeništěm a popel jemnější frakce, který je unášen z kotle vzhůru proudem spalin, a který se obvykle nazývá popílek. Popel z kotlů při spalování dřeva, respektive biomasy (nikoliv z regeneračního kotle na spalování černého louhu), lze využít v zemědělství a lesnictví jako hnojivo, či pro snížení kyselosti půdy (Mikannen, 2000).

Popílek ze spalování dřeva

Možnosti využití popílku jsou například ve stavebnictví, kde slouží jako náhrada nebo příměs do cementu, případně jako přídavek do malty, betonu, nebo jako pojivo při budování náspů, či hutnění zemin. V některých oblastech je používán pro zasypávání a zpevňování důlních dutin. Dále ho lze, vzhledem k vysoké pórovitosti, použít jako sorbent pro vyvázání a odstranění některých nebezpečných látek z odpadních vod, případně pro další aplikace. Vzhledem k tomu, že typ paliva, tedy biomasa, se může velmi lišit ve složení, i výsledný popílek může vykazovat značnou variabilitu složení a vlastností. Proto je někdy obtížné splnit dané normy na kvalitu a složení popílku pro konkrétní aplikaci (Quina, Pinheiro, 2020; Cherian, Sumi, 2019).

Popílek z regeneračního kotle

Oproti popílku ze spalování dřeva vzniká popílek z regeneračního kotle spalováním černého louhu, který se skládá z varných chemikálií, rozpuštěného dřeva a vody. Vzhledem k celkové povaze spalovaného materiálu má odlišné složení, vlastnosti a chování, ve srovnání s klasickým popílkem, který vzniká spalováním dřeva nebo biomasy. V současné době je tento popílek převážně skládkován a jsou hledány vhodné aplikace pro jeho uplatnění. Potenciální využití se nabízí například v použití popílku jako náhrady některých primárních chemikálií (síran sodný, uhličitán sodný a další), které je dosud nutné vyrábět a které by mohly být tímto vedlejším produktem regeneračního kotle nahrazovány. Tímto způsobem by bylo možné tento odpad recyklovat a k popílku přistupovat nejen jako k odpadu, ale jako k surovině, která nabízí i další využití. Navíc by recyklací byly ušetřeny náklady na likvidaci. V neposlední řadě by zde naznačené využití přineslo profit jak dodavateli, tak odběrateli (Leitner, 2022).

3.2.11 Vedlejší produkty výroby sulfátové buničiny

Tálové mýdlo

Vzniká z mastných a pryskyřičných kyselin. Alkalické prostředí zajistí zmýdelnění kyselin během sulfátového procesu a tím vzniká tálové mýdlo, které je rozpuštěné v černém výluhu. Během regenerace varných chemikálií se na povrchu louhu tvoří vrstva tohoto mýdla, neboť černý výluh se koncentruje. Rozpuštěné mýdlo se tímto způsobem v černém louhu vysráží na hladině. Z technologických důvodů je nutné mýdlo z louhu odstranit, zejména kvůli stabilnímu spalování louhu v regeneračním kotli (Jurczyková, Kačík, 2020).

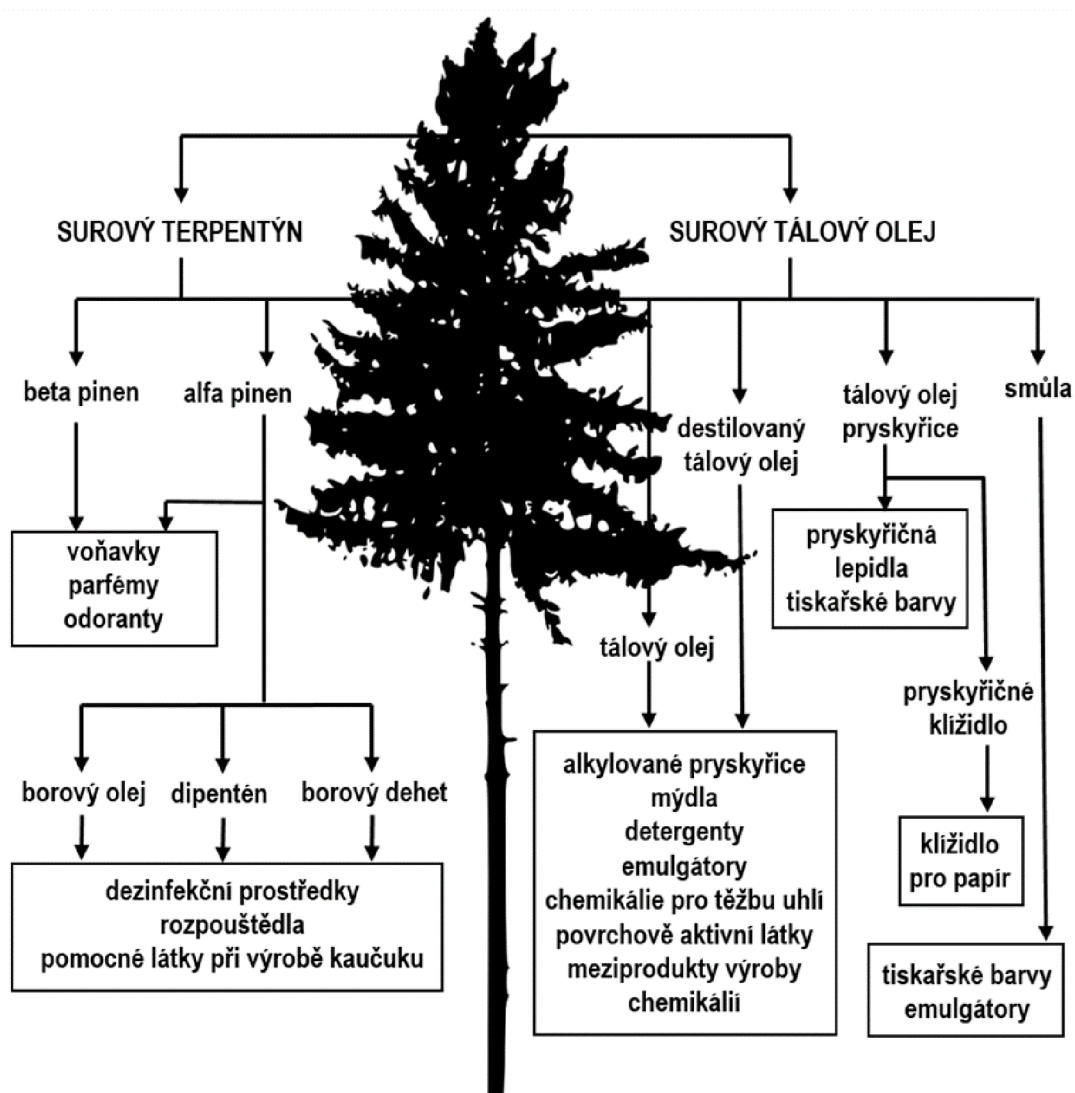
Tálový olej

Jedná se o mastné kyseliny, neutrální látky a pryskyřičné kyseliny. Vznik oleje je dán okyselením výše uvedeného tálového mýdla kyselinou sírovou. Jedná se o vysoko viskózní tmavohnědou dehtovou tekutinu se sirným zápachem. Díky vysokému obsahu pryskyřic v borovicovém dřevu má tálový olej vysokou výtěžnost právě při zpracování borovice sulfátovým způsobem. Výtěžnost se pohybuje cca 10–75 kg na 1000 kg buničiny. Během destilace tálového oleje vzniká dehtové palivo. Využití oleje je zejména v chemickém průmyslu (Suhr et al., 2015).

Terpentýn

Vznik terpentýnu je spjat s výrobou buničiny z jehličnatých dřevin. Během zahřívání dřevní štěpky se odpařují terpeny. Složení terpentýnu se liší v závislosti na dřevině. Terpentýn zapáchá po sirných sloučeninách a má tmavou barvu. Díky biocidním vlastnostem se používá jako insekticid, a dále jako surovina, ze které se vyrábí borový olej. Výtěžnost terpentýnu je cca 0,5–15 kg na 1000 kg dřevní štěpky (Suhr et al., 2015).

Další látky, které vznikají z terpentýnu a tálového oleje při výrobě buničiny sulfátovým způsobem, zejména z borového dřeva, lze vidět na obrázku 9 (Suhr et al., 2015).



Obrázek 9 Vedlejší produkty z terpentýnu a tálového oleje (Jurczyková, Kačík, 2020)

3.2.12 Výroba, vlastnosti a použití sulfátových buničin

Sulfátový způsob výroby buničiny je jedním z nejvýznamnějších způsobů, které se v současné době používají. V celosvětové produkci se tímto způsobem vyrobí zhruba 80 % buničiny a tento podíl dále stoupá. V České republice se tento způsob výroby buničiny používá ve firmě Mondi ve Štětí. Sulfátová buničina má oproti sulfitové několik nevýhod, například složitý bělicí proces, tmavší barvu, nebo také menší výtěžnost buničiny. Zároveň má ale řadu velkých výhod. Těmi jsou zejména možnost zpracování jehličnaté i listnaté suroviny a dřeva s vyšším obsahem pryskyřic, nebo dřevní odpad. Další výhodou je vysoká pevnost buničiny, která ji předurčuje i pro náročné aplikace, například v průmyslu v podobě obalů a pytlů. Buničina je považována za velmi kvalitní a lze jí po bělení využít i pro kvalitní tiskové papíry. Nemalou výhodou je i regenerace chemikálií, které se používají ve výrobním procesu (Jurczykova, Kačík, 2020).

4 Metodika

Metodika měření vychází zejména z informací a požadavků firmy Mondi, na jejichž zkušebním materiálu, popílku z regeneračního kotle, bylo měření prováděno. Dále byla metodika vystavěna na základě poznatků z literární rešerše a zohledněny byly také předběžné výsledky autora.

4.1 Výroba pelet

Pro výrobu pelet byl použit popílek z regeneračního kotle společnosti Mondi, produkováný během výroby buničiny sulfátovým způsobem. Průměrné zastoupení chemických látek v popílku zobrazuje tabulka 1. Zbylá část připadá na sodík, draslík a nečistoty. Popílek má pH v rozmezí 11–13. Průměrná velikost částic je 2–20 μm .

Tabulka 1 Hmotnostní podíl chemických látek v popílku (vlastní zpracování)

Chemická látka	Průměrné zastoupení v popílku (%)
Síran sodný	78
Uhličitan sodný	12,5
Chlorid sodný	0,045

Pro výrobu pelet byly zvoleny tři varianty A, B a C, zobrazené v tabulce 2, za kterých byl popílek klimatizován před lisováním. Pro zjednodušení orientace v metodice a výsledcích budou pelety vyrobené z těchto variant popílků označovány stejnými písmeny jako popílek při výrobě. Varianty pelet A–C tedy označují pelety, které byly vyrobeny z popílku o různých klimatizačních parametrech. Popílek byl umístěn do klimatizační komory, kde byl následně vystaven po dobu 24–27 hod. dané teplotě a relativní vlhkosti vzduchu. Po ustálení těchto parametrů, tedy vzniku rovnovážného stavu, byl popílek vyjmut z klimatizační komory, navážen a ihned peletován.

Tímto způsobem byly postupně připraveny a následně peletovány všechny varianty popílku. V klimatizační komoře neprobíhal parní náraz, neboť klimatizační komora touto možností nedisponuje. Parní náraz byl simulován položením filtračního papíru s odváženým popílkem na kádinku s vroucí vodou. V kádince se širokým hrdlem o objemu 200 ml, která byla umístěna na vařiči, se vařilo 100–150 ml destilované vody. Popílek byl rovnoměrně rozprostřen po ploše filtračního papíru a pára na vzorek působila 15 s. Po uplynutí této doby byl popílek ihned peletován.

Tabulka 2 Varianty peletování (vlastní zpracování)

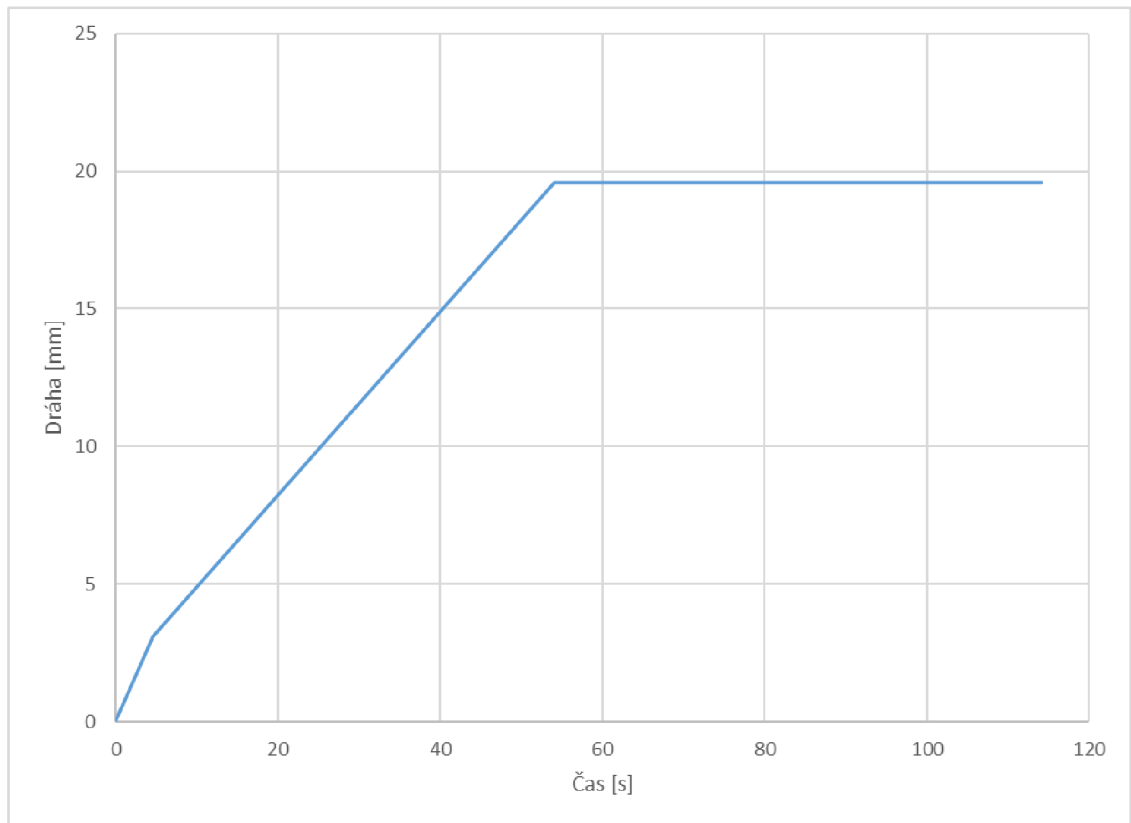
Varianta popílku	Teplota (°C)	Relativní vlhkost (%)	Parní náraz (s)
A	23	50	–
B	35	80	–
C	23	50	15

Peletování bylo prováděno ve školní laboratoři na stroji TIRAtest 2850, při peletování bylo využito těchto peletovacích nástrojů, zobrazeno na obrázku 10: peletovací matrice, podložka a píst.

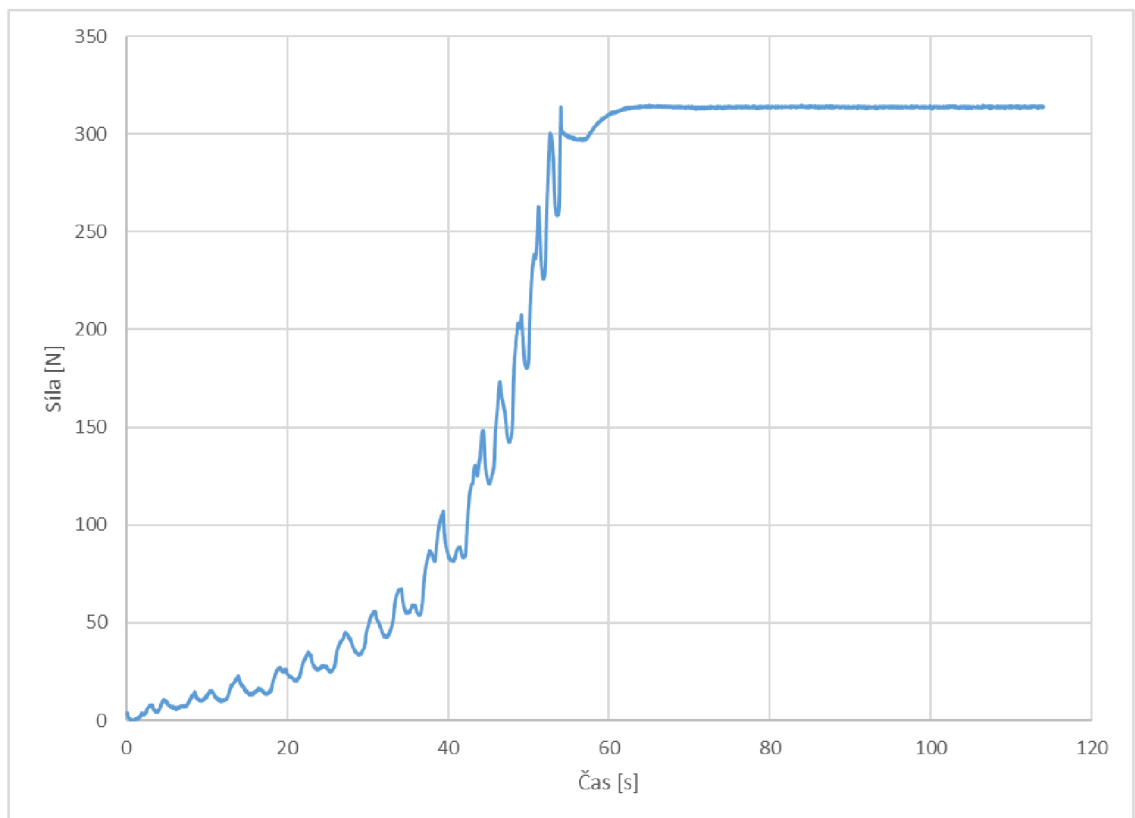


Obrázek 10 Peletovací matrice, podložka a píst (vlastní zpracování)

Jako peletovací zařízení byl zvolen jednopístový lis. Mezi stlačovací plochy stroje byla umístěna hladká kovová podložka, na ní byla postavena peletovací matrice s vyvrtaným otvorem v podélném směru o průměru 10 mm. Do této matrice byl nasypán 1 g klimatizovaného popílku. Do otvoru matrice byl následně vložen těsně přiléhající píst, který byl následně stlačen. Graf na obrázku 11 zobrazuje průběh peletování, resp. závislost dráhy pístu na čase. Graf na obrázku 12 zobrazuje závislost síly peletovacího lisu na čase. Celá peletovací sestava je zobrazena na obrázku 13, stlačování probíhalo podle nastavení stroje v tabulce 3. Po ukončení peletování a odtížení stroje byla matrice po stranách podložena kovovými podložkami a peleta byla z matrice vytlačena. Píst i matrice byly vyčištěny, aby další peletování probíhalo za stejných podmínek. Od každé varianty A–C bylo vyrobeno 30 pelet. Ty byly označeny a ponechány na vzduchu před prováděnými testy. Nastavení peletovacího stroje bylo pro všechny pelety stejné, z důvodu pozdějšího porovnání výsledků testů.



Obrázek 11 Závislost dráhy na čase během peletování (vlastní zpracování)



Obrázek 12 Závislost síly na čase během peletování (vlastní zpracování)



Obrázek 13 Peletovací sestava umístěná v lisu (vlastní zpracování)

Tabulka 3 Podmínky peletování (vlastní zpracování)

Rychlost stlačování (mm/min)	20
Maximální síla stlačování (N)	314
Doba stlačování při maximální síle (s)	60
Rychlost vytlačování pelety z matrice (mm/min)	40

Stanovení testů

Hodnocené vlastnosti pelet byly stanoveny na základě návrhů z firmy Mondi. S ohledem na tyto požadavky byly navrženy a dále rozpracovány čtyři druhy testů, ověřující dané vlastnosti pelet ve vztahu k variantám popílku, který byl použit při jejich výrobě.

4.2 Test 1: Sítová analýza

Cílem sítové analýzy bylo simulovat drolení pelet během přepravy a manipulace.

Pro tento typ testu byl použit síťovací stroj a sestava pěti sít s různými velikostmi ok, které zobrazuje tabulka 4. Dále bylo pod síta umístěno pevné dno, které je v grafech označeno

z praktických důvodů velikostí ok 1 μm . Vážení hmotnosti pěti pelet před měřením a zachycených částic na sítích po měření proběhlo na váze s přesností na 0,0001 g. Postupně byly provedeny tři testy. Každý vždy s pěti peletami jedné varianty.

Tabulka 4 Velikost ok použitých sít na síťovacím stroji (vlastní zpracování)

Velikost ok sít (μm)				
1000	300	125	71	32

Postup měření:

Nejprve byla zvážena celková hmotnost pěti pelet k testování. Následně se jednotlivá čistá a prázdná síta umístila na síťovací stroj dle obrázku 14 tak, že síto s nejmenšími oky bylo nejnižší a směrem nahoru se umisťovala síta s většími oky. Pod nejjemnější síto bylo ještě umístěno dno na zachycení propadu. Navážené pelety se umístily na síto umístěné nejvýše, které bylo uzavřeno víkem, aby při síťování nedošlo k jejich rozprášení, či vypadnutí. Víko bylo shora pevně přitlačeno svorkami tak, aby byla celá sestava sít zajištěna proti rozsypaní během síťování. Síťovací stroj byl nastaven na následující hodnoty: celková doba síťování 20 minut; amplituda sít 2 mm; interval síťování 30 s; pauza mezi intervaly 1 s. Po skončení síťování byla zvážena hmotnost zachycených částic na jednotlivých sítích. Vzhledem k malému množství měřeného materiálu byla síta vždy při měření pečlivě vymetena štětcem, aby bylo zabráněno ztrátám při měření. Tímto byla též kontrolována čistota sít pro další měření a přesnější výsledky.



Obrázek 14 Sítovací stroj (vlastní zpracování)

4.3 Test 2: Absorpce vzdušné vlhkosti

Cílem tohoto testu bylo zkoumat absorpční chování variant vyrobených pelet během vystavení zvyšující se relativní vlhkosti vzduchu v klimatizační komoře.

Vážení pelet probíhalo na váze s přesností na 0,0001 g. Sušení pelet probíhalo v sušárně při teplotě 103 °C po dobu 4 hodin do absolutního vysušení. Do klimatizační komory na obrázku 15 byly umístěny tři Petriho misky. Každá miska obsahovala pět pelet jedné varianty. Klimatizováno bylo tedy dohromady 15 pelet a zastoupeny byly všechny varianty A–C. Každá peleta na misce byla navíc označena číslem 1–5, aby bylo možné později vyhodnotit průběh testu, a aby byla jistota, že pelety nebudou zaměněny.



Obrázek 15 Klimatizační komora (vlastní zpracování)

Postup měření:

Klimatizační komora byla nastavena na teplotu 23 °C a 50 % relativní vlhkosti. Pelety, jak bylo popsáno výše, byly umístěny do nastavené klimatizační komory, kde byly klimatizovány 24–27 hodin tak, aby bylo dosaženo rovnovážného stavu. Poté byly pelety z komory vyjmuty a zváženy. Následně byla při stejné teplotě zvýšena relativní vlhkost vzduchu v komoře na 65 % a vzorky vráceny opět ke klimatizaci do komory. Po uplynutí dané doby byly opět přeměřeny. Tento postup byl zopakován následně u vlhkosti 65 %, 80 % a 95 %. Po odečtení hmotnosti pelet, které byly klimatizovány za relativní vlhkosti vzduchu 95 % byly pelety na Petriho miskách umístěny do sušárny a byly vysušeny do absolutně suchého stavu. Následně byly pelety zváženy a zaznamenána hmotnost pelet v absolutně suchém stavu.

4.4 Test 3: Hustota

Cílem měření hustoty bylo zjistit souvislost mezi výrobními parametry pelet a jejich hustotou.

Sušení pelet pro tento test probíhalo v sušárně při teplotě 103 °C po dobu 4 hodin do absolutního vysušení. Do klimatizační komory byly umístěny tři Petriho misky. Každá miska obsahovala deset pelet jedné varianty. Klimatizováno bylo tedy dohromady 30 pelet a zastoupeny byly všechny varianty A–C. Absolutně suché pelety byly následně zváženy. Vážení pelet probíhalo na váze s přesností na 0,0001 g. Dále byl změřen jejich průměr a výška posuvným měřítkem, zobrazeno na obrázku 16, s přesností na 0,01 mm.



Obrázek 16 Posuvné měřítko (vlastní zpracování)

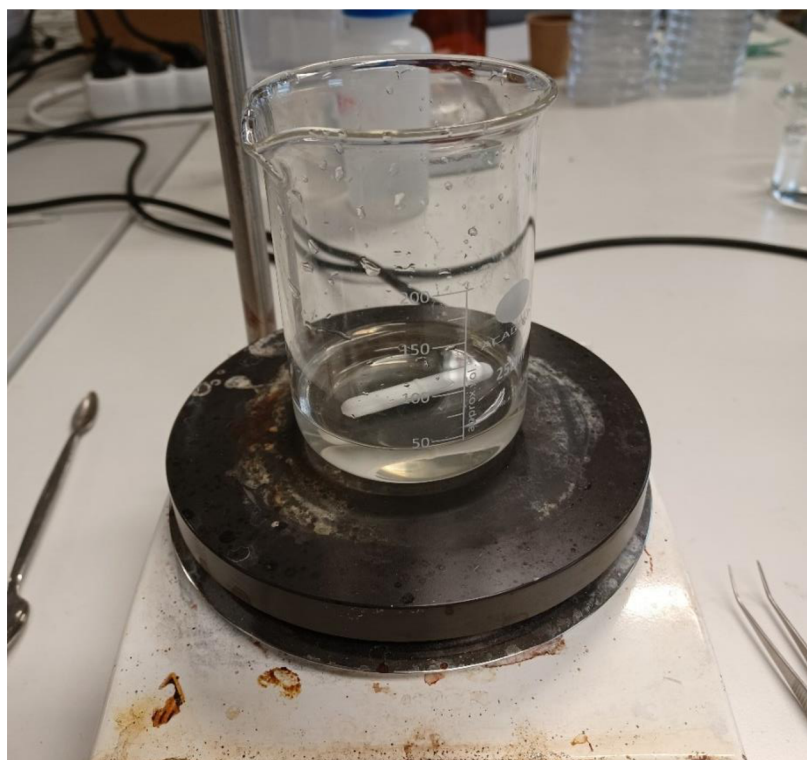
Postup měření:

Pelety byly na Petriho miskách umístěny do sušárny a byly vysušeny do absolutně suchého stavu. Následně byly zváženy a zjištěny hmotnosti pelet v absolutně suchém stavu. Poté byl změřen průměr a délka pelet. Údaje byly zaznamenány pro pozdější výpočet objemu a následně hustoty pelet.

4.5 Test 4: Rychlost rozpouštění

Cílem měření bylo zjistit rychlost rozpouštění všech tří variant vyrobených pelet. Dále toto ověřit i u nepeletovaného popílku z regeneračního kotle, dihydrátu síranu vápenatého (triviálním názvem sádrovec), síranu sodného a uhličitanu sodného. Tyto sloučeniny se v současné době používají v chemickém průmyslu jako vstupní suroviny a firma Mondi má zájem nahradit je popílkem z regeneračního kotle kvůli podobnému chemickému složení. Porovnání rychlosti rozpouštění pelet a prášků je užitečné proto, aby bylo možné stanovit, jak se jednotlivé materiály chovají.

Pro test bylo třeba absolutně vysušit testované materiály, tedy pelety i prášky, v sušárně při teplotě 103 °C po dobu 4 hodin. Tento krok byl nutný k tomu, aby mohl být testovaný materiál zvážen na váze s přesností na 0,0001 g a rozpuštěn v destilované vodě, tak aby vznikl roztok požadované koncentrace 26 g/l. Z každé varianty pelet A–C bylo testováno 10 ks pelet. Pět vzorků z každé varianty bylo měřeno v destilované vodě o teplotě 30 °C a pět z každé varianty při teplotě 60 °C. Pro měření se celkem použilo 30 pelet a čtyři druhy výše zmíněných prášků. Během každého měření se rozpouštěla pouze jedna peleta o známé hmotnosti, nebo prášek o hmotnosti 1 g. Pro míchání a ohřívání roztoku na teplotu 30 °C nebo 60 °C bylo během měření použito magnetické míchadlo, na obrázku 17, s možností regulace otáček a teploty plotýnky. Roztok byl míchán v širokohrdlé kádince o objemu 200 ml pomocí tyčového magnetu. Rychlost otáčení magnetu byla 200 ot/min. Teplota destilované vody byla kontrolována teploměrem. Odchylka teploty vody, v případě varianty s teplotou 60 °C, byla maximálně ± 2 °C, neboť míchadlo nebylo schopno dodat takový výkon pro udržení teploty po celou dobu měření. Odchylka teploty vody, v případě 30 °C, byla maximálně ± 1 °C. Toto měření vždy proběhlo před i po ukončení experimentu. Odpar vody během míchání nebyl vzhledem ke krátkému časovému intervalu experimentu zohledněn. Čas byl měřen na stopkách a rozpouštění bylo hodnoceno opticky.



Obrázek 17 Magnetické míchadlo (vlastní zpracování)

Postup měření:

Do sušárny byly umístěny pelety a prášky k absolutnímu vysušení. Pelety byly označeny tak, aby je bylo následně možné zvážit a použít pro test rychlosti rozpouštění. Po vysušení byly pelety zváženy. V laboratoři bylo připraveno magnetické míchadlo s přednastavenými parametry. Na váze bylo do kádinky odměřeno potřebné množství přehřáté destilované vody pro experiment. Do kádinky byl vložen magnet a kádinka byla umístěna na míchadlo. Před započítím experimentu byla změřena teplota vody, z důvodu zjišťování rozsahu teplot zadání. Byla připravena příslušná peleta, respektive prášek k rozpouštění, a stopky. Do kádinky s roztočeným magnetem byl vložen měřený materiál a zároveň spuštěna časomíra. Po kompletním rozpuštění pelety, resp. prášku, byl čas zaznamenán a byla přeměřena teplota vody, zda odpovídá výše uvedeným tolerancím. Pokud by teplota voda nebyla ve stanovené toleranci, vzorek by bylo nutné z měření vyřadit a provést nové měření. Pokud by se měřený materiál nerozpustil do 20 minut od počátku experimentu, měření by bylo zastaveno. Obsah kádinky by byl přes předem zvážený filtrační papír přefiltrován a filtrační papír umístěn do sušárny tak, aby bylo po absolutním vysušením možné stanovit hmotnost nerozpuštěného zbytku, který se na papíru zachytil. To se ovšem ani v jednom případě měření nepotvrdilo. Všechny měřené vzorky se rozpustily do stanovené doby 20 minut od zahájení experimentu.

5 Výsledky

5.1 Síťová analýza

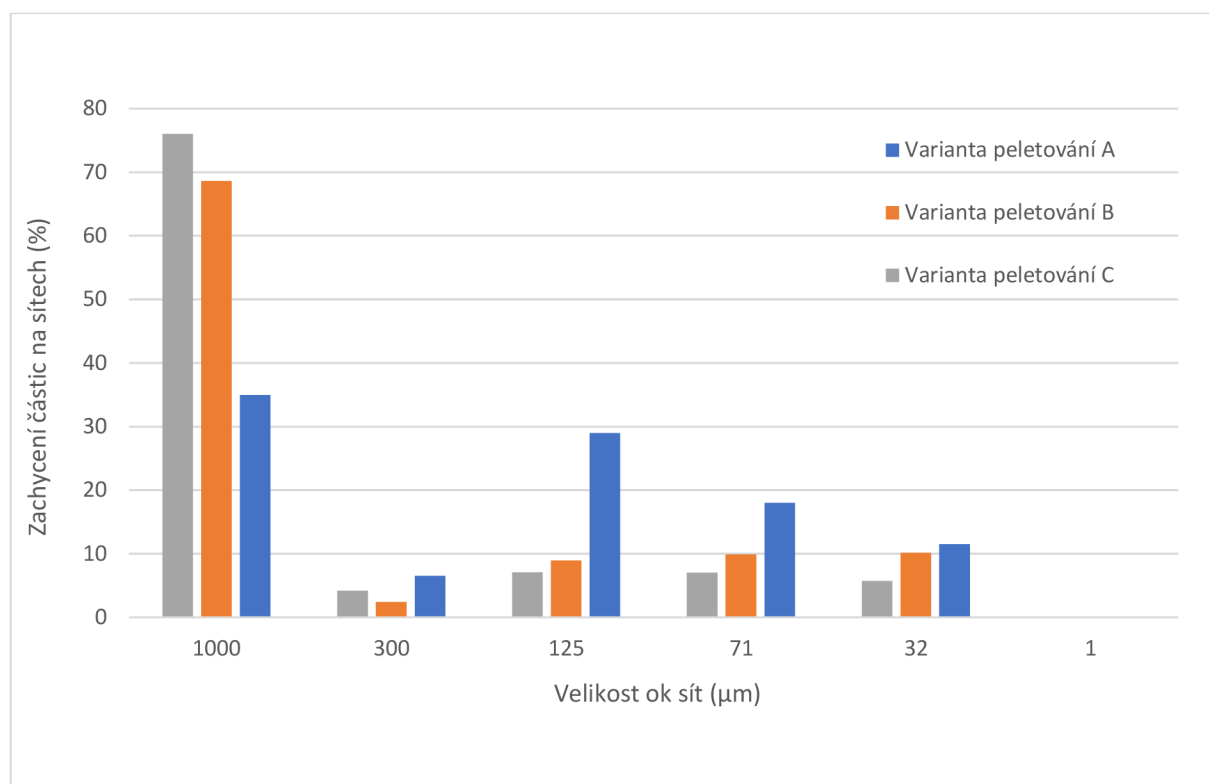
Hmotnosti u síťové analýzy byly měřeny s přesností na 0,0001 g. Hodnoty v procentech byly zaokrouhleny na dvě desetinná místa.

V příloze 1 lze zjistit hmotnosti navážky v absolutně suchém stavu všech druhů pelet, které byly testovány. Z procentuálního vyjádření ztrát během měření lze konstatovat, že ztráty byly minimální. Nejvyšší ztráta během měření byla zjištěna u varianty A, jednalo se o 1,97 %. Ztráty mohly být způsobeny nedokonalým vymetením sít před vážením dílčích hmotností, případně rozptýlením částic během vymetání nebo manipulace. Důležitým údajem pro následné výpočty procentuálních vyjádření zachycených částic na jednotlivých sítích je celková navážka bez ztrát. Tato hodnota je spočítána jako celková hmotnost navážky před měřením, od které je odečtena hmotnost ztrát. Například v případě varianty typu pelet A, byla celková navážka před měřením 4,8083 g, ztráty během měření činily 1,97 %. Tato hodnota přepočtená na gramy odpovídá 0,0945 g. Celková navážka bez ztrát je tedy 4,7138 g.

Grafy na následujících obrázcích zobrazují procentuální vyjádření propadů sítí nebo zachycení na sítích, a jsou počítány jako podíly ze 100 % hmotnosti navážky bez ztrát. Počítat procentuální vyjádření zachycení části na sítích z původní změřené hmotnosti před experimentem by nedávalo smysl.

Obrázek 18 zobrazuje na sloupcovém grafu distribuci částic na jednotlivých sítích po provedeném experimentu. Zachycenou hmotnost na sítích zobrazuje příloha 2. Smyslem grafu je zobrazit, jaké množství materiálu zůstalo zachyceno na daných sítích. Z grafu lze snadno vyčíst a porovnat, jak se pelety rozpadají. Druhy pelet lze dle výsledků rozdělit na dvě skupiny. První skupina jsou pelety B a C, druhá skupina pelety A. Pelety typu A se v porovnání s peletami B a C znatelně více rozpadaly na nejhrubším sítě. Z celkové navážky zůstala z těchto pelet na horním sítě o velikosti ok 1 mm zhruba polovina hmotnosti v porovnání s peletami B a C. Výsledek pelet B a C je možné zhodnotit jako poměrně vyrovnaný. Vyšší odolnost pelet při síťování prokázala varianta C. Tento typ pelet byl vyroben z popílku po provedení parního nárazu. Výroba varianty A byla, kromě parního nárazu, s variantou C srovnatelná. Varianta B byla vyrobena při vyšší teplotě a vlhkosti.

Projevuje se zde trend vyšší odolnosti pelet, jež byly vyrobeny za přispění zvýšené vlhkosti peletovaného materiálu.



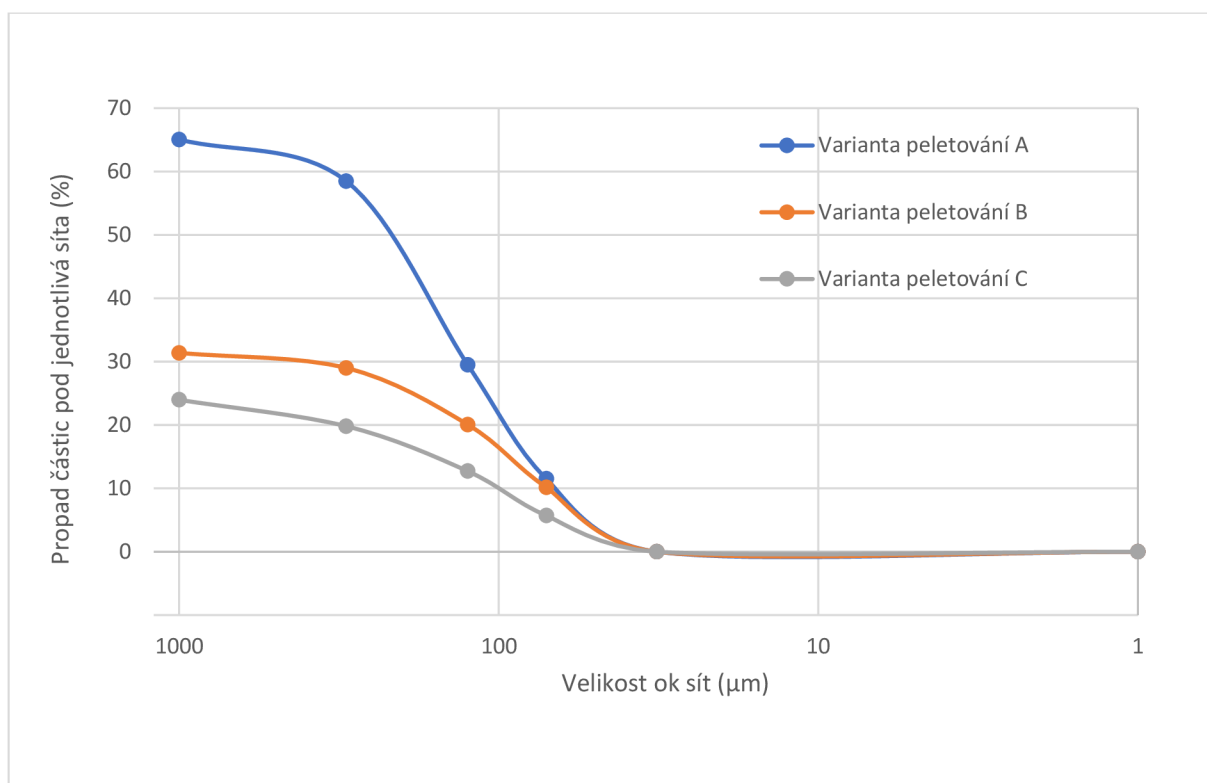
Obrázek 18 Výsledky síťové analýzy (vlastní zpracování)

Graf síťové analýzy na obrázku 19 zobrazuje oproti sloupcovému grafu výše, kolik procent z původních pelet bez ztrát propadlo pod jednotlivá síta. Jednotlivá síta na ose x jsou zobrazována tečkami na barevných křivkách. Osa x tak zobrazuje velikost ok jednotlivých sít. Tedy nejhrubší síto o velikosti ok 1000 µm je na ose nejvíce vlevo. Naopak dno síťovacího stroje je označeno hodnotou 1. Na ose x by logicky mělo mít dno hodnotu nula. Vzhledem k využití logaritmického měřítka osy x bylo nutné zvolit tuto kladnou hodnotu pro korektní zobrazení grafu. Část grafu mezi nejjemnějším sítem a dnem by správně měla celou dobu procházet nulovou hodnotou, tj. kopírovat osu x.

Z grafu lze vyčíst důležitou informaci, a to že u pelet A byl propad pod nejhrubší síto o velikosti ok 1000 µm zhruba 65 % z celkové hmotnosti pelet bez ztrát a pod druhé nejhrubší síto zhruba 58 %. Pod nejjemnější páté síto již nebyl zaznamenán žádný propad částic, proto má toto síto vzhledem k ose y nulovou hodnotu. Stejně jako hodnota dna, pod nejjemnějším sítem, u kterého z logiky věci nemůže žádný propad částic nastat. Graf tedy podává informaci spíše z opačného pohledu než v případě sloupcového grafu na obrázku 18. Výpočet vycházel

z procentuálního podílu zachytu částic na jednotlivých sítích, který byl vyobrazen výše. Dále byly tyto hodnoty jednotlivých druhů pelet kumulativně sčítány. Kumulativní součet probíhal jako součet hodnoty daného síta a součet hodnot všech hrubších sítí. Takto zjištěná kumulovaná procenta zachycených částic na těchto sítích byla následně odečtena od sta procent a výsledek je možné posoudit z grafu na obrázku 19. Forma práce s daty tímto způsobem byla použita z důvodu snadného odečtení hodnot z grafu.

Opět lze konstatovat, že největší odolnost proti drolení a rozpadu pelet prokázaly pelety C, přes nejhrubší síto propadlo pouze zhruba 24 %. Druhou nejvyšší odolnost prokázaly pelety B. Nejhrubším sítem propadlo přibližně 31 % materiálu. Největší rozpad pelet byl zaznamenán u pelet A, kde horním sítem propadlo přes 65 % materiálu.

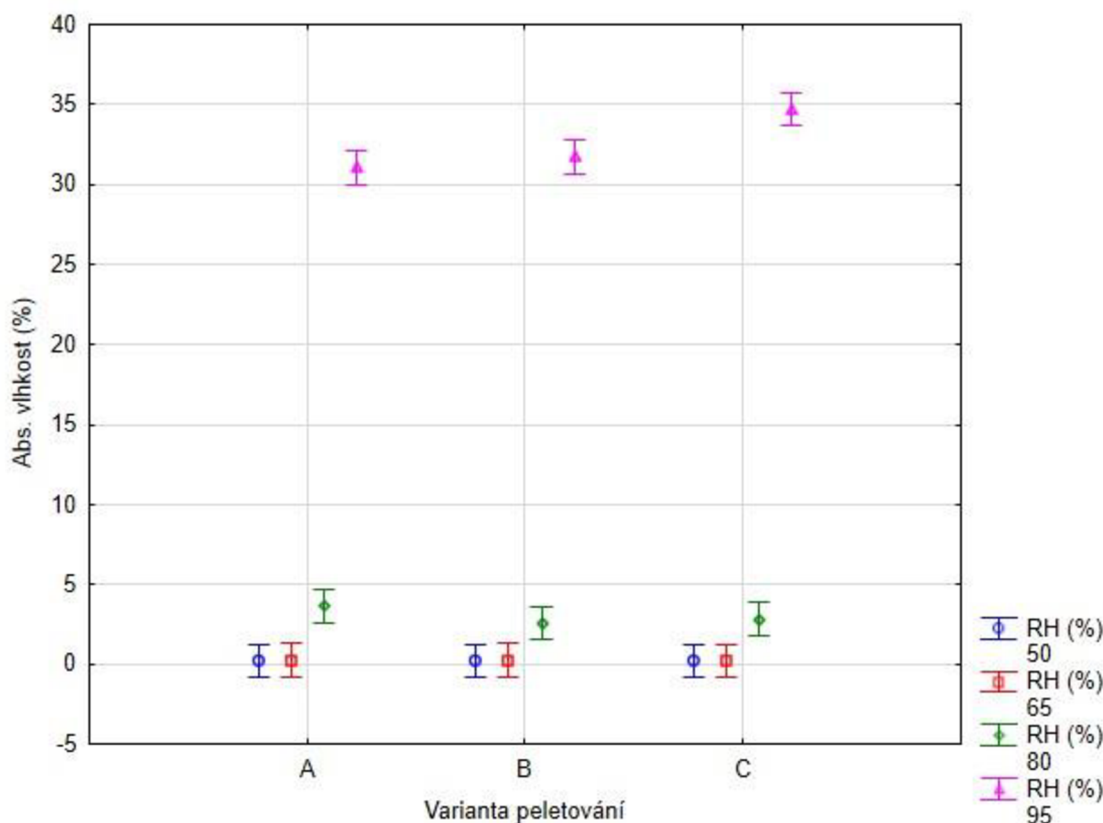


Obrázek 19 Síťová analýza (vlastní zpracování)

5.2 Absorpce vzdušné vlhkosti

Hmotnosti pelet byly měřeny s přesností na 0,0001 g. Hodnoty v procentech byly zaokrouhleny na dvě desetinná místa.

Při vyhodnocení výsledků testu absorpce vzdušné vlhkosti byla použita dvoufaktorová analýza rozptylu. Byl zjišťován vliv varianty peletování a relativní vlhkosti v klimatizační komoře na absolutní vlhkost pelet. V příloze 3 je uvedena čtvercová matice s vyznačenými statisticky významnými a nevýznamnými hodnotami na hladině významnosti 0,05. Z grafu na obrázku 20 lze vyhodnotit několik důležitých údajů. Nejprve bude uvedeno chování pelet v rámci jedné varianty peletování, a to například varianty A. Zajímavou skutečností je fakt, že pelety klimatizované při relativní vlhkosti vzduchu (RH) 50 % mají v podstatě shodnou absolutní vlhkost jako pelety klimatizované při RH 65 %. Absolutní vlhkost pelet roste při zvýšení relativní vlhkosti na 80 % zhruba o 3 %. Při zvýšení relativní vlhkosti o 15 % na hodnotu 95 % stoupá absolutní vlhkost pelety o více než 25 %. Tento významný nárůst dobře ilustrují hodnoty označené růžovou barvou, které jsou znatelně odděleny od ostatních. Trend popsany na peletované variantě A lze sledovat i u variant B a C.

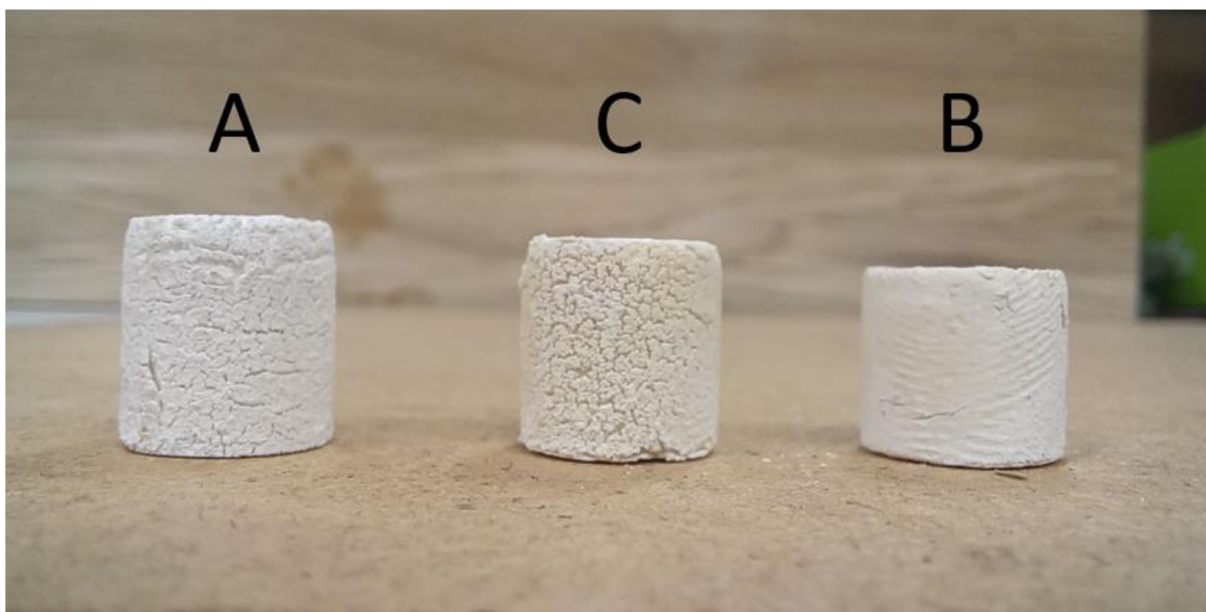


Obrázek 20 Závislost varianty peletování a RH v klimatizační komoře na absolutní vlhkosti pelet (vlastní zpracování)

Pozn.: Relativní vlhkost vzduchu (RH)

Pokud bychom chtěli porovnat zajímavé údaje mezi jednotlivými variantami, nabízí se zmínit pelety klimatizované při RH 95 %, kde je statisticky významná hodnota varianty C oproti zbylým dvěma variantám. Tento fakt lze ověřit v matici v příloze 3 a z grafu na obrázku 20 je zřejmé, že tyto pelety dosahují nejvyšší absolutní vlhkosti ze všech, téměř

35 %. Při výrobě pelet varianty C byla použita teplota 23 °C, relativní vlhkost 50 % a parní náraz po dobu 15 s. Z praktického hlediska ovšem nelze žádný typ pelet vyrobených při RH 95 % doporučit, neboť ve všech případech došlo, zřejmě vzhledem k znatelnému nárůstu vlhkosti, k výraznému snížení soudržnosti pelet, k jejich rozpraskání a drolení, jak ukazuje obrázek 21.



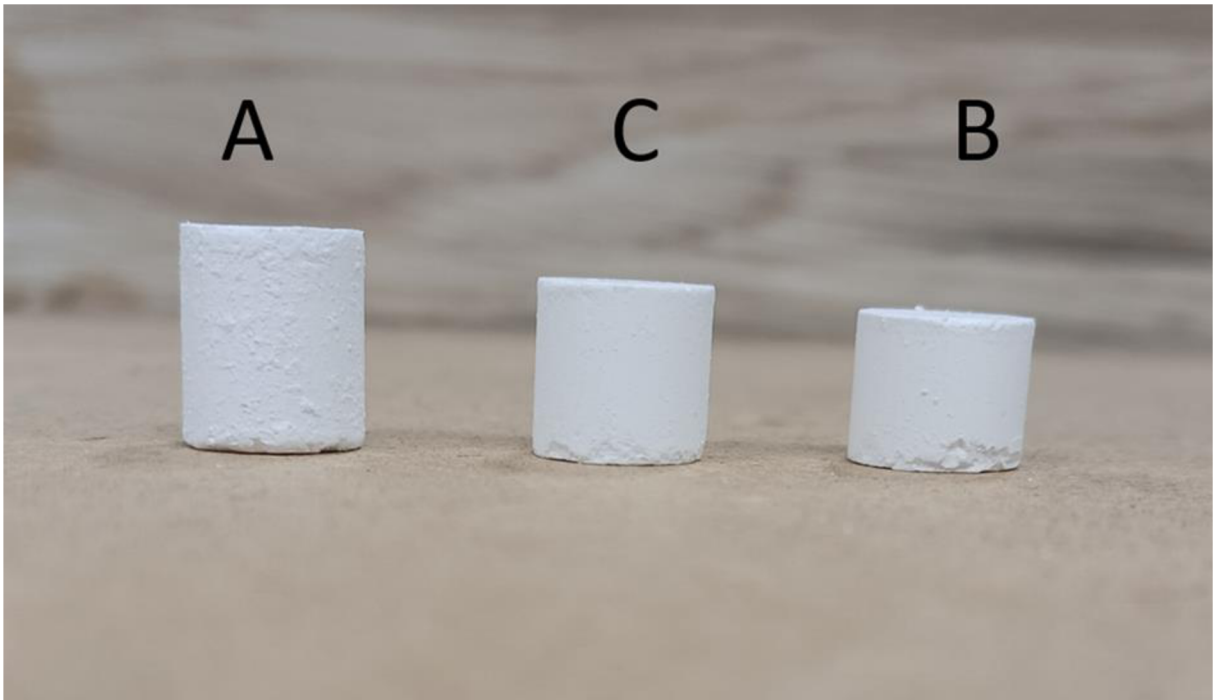
Obrázek 21 Varianty pelet po klimatizaci RH 95 % (vlastní zpracování)

5.3 Hustota

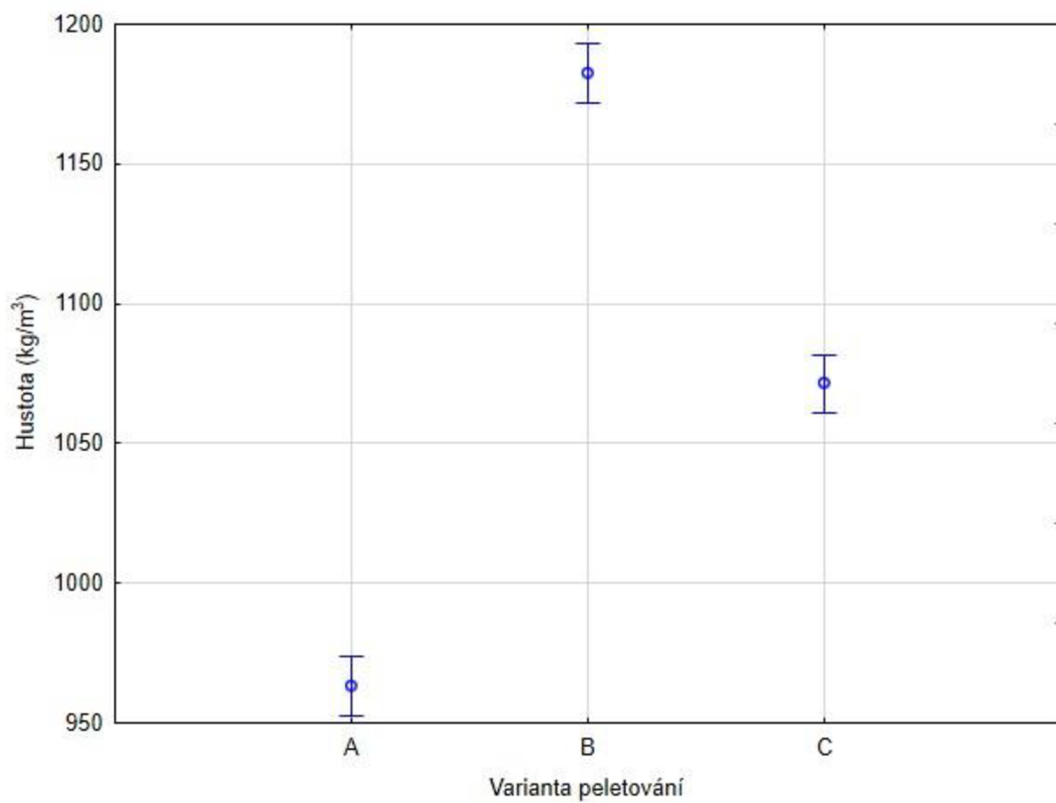
Hmotnost byla měřena s přesností na 0,0001 g. Rozměry pelety byly měřeny s přesností na 0,01 mm. Pro výpočet objemu pelety byla použita hodnota π 3,1415.

Při vyhodnocení výsledků hustoty pelet byla použita jednofaktorová analýza rozptylu. Byl zjišťován vliv varianty peletování na hustotu pelet. V příloze 4 je uvedena čtvercová matice s červeně vyznačenými statisticky významnými hodnotami na hladině významnosti 0,05. V tomto případě byly všechny hodnoty statisticky významné. Je tedy zjevné, a z obrázku 22 dobře patrné, že varianta peletování má vliv na výslednou hustotu pelet, což lze znatelně rozpoznat i z grafu na obrázku 23. Nejvyšší hustotu pelet, zhruba 1183 kg/m³, vykazuje varianta B, která byla peletovaná za zvýšené teploty prášku 35 °C a zvýšené relativní vlhkosti vzduchu 80 %. Druhou nejvyšší hustotu vykazují pelety C, které byly klimatizovány za použití parního nárazu, jinak ale ve shodě s výrobními parametry varianty A, která vykazuje nejnižší hustotu, zhruba o 90 kg/m³ méně, než varianta C. Zde se tedy

potvrzuje trend, který lze sledovat i v případě peletování materiálů na bázi dřeva, že zvýšená vlhkost napomáhá lepšímu hutnění, a tedy i vyšší hustotě výsledných pelet.



Obrázek 22 Vliv varianty peletování na velikost, respektive hustotu pelet (vlastní zpracování)



Obrázek 23 Závislost hustoty pelet na variantě peletování (vlastní zpracování)

5.4 Rychlost rozpouštění

Hmotnost pelet a prášků byla měřena s přesností na 0,0001 g.

Pro vyhodnocení výsledků testu rychlosti rozpouštění byla k zobrazení výsledků použita tabulka s minimy, maximy a průměrem doby rozpouštění jednotlivých pelet nebo prášků při teplotě vody 60 °C nebo 30 °C. Časové hledisko slouží k prokázání, o kolik byla rychlost rozpouštění po peletování změněna. Rovněž je užitečné srovnání doby rozpouštění prášků mezi sebou.

Tabulka 5 zobrazuje výsledky měření rychlosti rozpouštění pelet, popílku z regeneračního kotle a chemikálií v podobě prášků, které by mohl zákazník společnosti Mondí nahradit ve své výrobě právě popílkem z regeneračního kotle. Tabulka 5 je zde uvedena pro přehled a lepší představu ohledně doby rozpouštění materiálů, které lze vzájemně porovnávat. Výsledky ukazují to, že obecně rychleji se rozpouštějí prášky v porovnání s vyrobenými peletami a zvýšená teplota vody zásadně urychluje dobu rozpouštění. Při hodnocení rychlosti rozpouštění při teplotě vody 30 °C se z pelet výrazně rychleji rozpouští varianta A, která byla vyrobena bez použití zvýšené vlhkosti. Tato varianta se rozpouští průměrně 56 s. Naopak pelety B a pelety C se rozpouští výrazně déle. Varianta C se rozpouští v průměru 187 s, nepeletovaný popílek v průměru 20 s. Potenciálně nahraditelné chemikálie popílkem z regeneračního kotle se rozpouští ze všech testovaných vzorků nejrychleji. Uhličitan sodný a síran sodný se rozpouští průměrně 8 s a dihydrát síranu vápenatého 5 s. Tyto prášky byly rozpouštěny v podstatě okamžitě. Časový limit pro test byl stanoven na 20 minut. Tuto hodnotu žádný z měřených vzorků nepřesáhl a nebylo tedy nutné měření ukončit dříve. Byť jsou mezi hodnotami rychlosti rozpouštění prášků a pelet násobné rozdíly, doba rozpouštění variant pelet byla ve všech případech stále v takovém rozmezí, které je přiměřené pro možné využití v průmyslu.

Tabulka 5 Výsledky rychlosti rozpouštění pelet a prášků (vlastní zpracování)

Varianta	Teplota (°C)	Průměr (s)	Minimum (s)	Maximum (s)
Varianta peletování A	30	56	44	69
Varianta peletování B	30	166	145	184
Varianta peletování C	30	187	156	214
Popílek	30	20	18	23
Uhličitan sodný	30	8	7	9
Síran sodný	30	8	8	9
Dihydrát síranu vápenatého	30	5	4	6
Varianta peletování A	60	44	42	46
Varianta peletování B	60	93	78	100
Varianta peletování C	60	93	86	106
Popílek	60	12	10	14
Uhličitan sodný	60	5	5	6
Síran sodný	60	5	5	6
Dihydrát síranu vápenatého	60	3	2	4

6 Diskuse

Sítová analýza ukázala důležitost vlivu vlhkosti na výslednou soudržnost a odolnost pelet proti drobení. V literatuře je často zmiňován princip spojování částic biomasy. Rönkä (2016) v souvislosti s peletováním biomasy a s popílkem ze spalování biomasy uvádí několik druhů přitažlivých sil, které udržují částice pohromadě. Tyto síly rozděluje mimo jiné na mezimolekulární přitažlivé síly, elektrostatické síly a na vytváření pevných vazeb, tzv. pevných můstků mezi částicemi z důvodu krystalizace rozpuštěného materiálu, vytvrzení pojivých látek, chemických reakcí, nebo tavení částic a jejich následného lokálního spojení.

S ohledem na značnou rozpustnost ve vodě a chemickou odlišnost popílku z regeneračního kotle oproti popílkem ze spalování biomasy by bylo zajímavé a účelné se dále zabývat mechanismem spojování částic popílku z regeneračního kotle. Přínosné by mohlo být i zkoumání vlivu velikosti částic popílku na výslednou soudržnost pelet. Za tímto účelem byla i práce s daty uzpůsobena tak, aby bylo možné později porovnávat naměřené hodnoty na jiném sítovacím zařízení s rozdílnými rozměry ok s výsledky této diplomové práce.

Při vizuálním porovnávání pelet na obrázku 19, které byly vystaveny prostředí o vysoké relativní vlhkosti vzduchu, si lze všimnout, že pelety jsou značně rozpraskané. Toto rozpraskání bylo zřejmě způsobeno příjmem velkého množství vody ze vzdušné vlhkosti. Opticky nejméně rozpraskané byly pelety vyrobené za zvýšené vlhkosti. To je zřejmě důvod, proč tyto pelety působení zvýšené vlhkosti ustály nejlépe. Optické hodnocení pelet a jejich odolnost by bylo nutné ověřit. Další výzkum se nabízí v oblasti testování vlivu přijaté vlhkosti na pevnost pelet v tlaku.

Vliv vlhkosti peletované biomasy na výslednou hustotu pelet, jak uvádí Tumuluru a Shankar (2020), byl potvrzen i u popílku z regeneračního kotle. Vzhledem ke skutečnosti, že zvýšená teplota při výrobě byla použita pouze u varianty se zvýšenou vlhkostí, nelze učinit jednoznačný závěr, zda v tomto případě teplota přispívá k výraznému zvýšení hustoty pelet. Pro toto konstatování by bylo vhodné zařadit do testování další varianty pelet pouze se zvýšenou vlhkostí, které by prověřily, zda teplota skutečně ke zvýšení hustoty přispívá. Závislost zvýšené hustoty pelet na zvýšenou vlhkost popílku lze doložit variantou pelet se zvýšenou vlhkostí a variantou pelet s aplikací parního nárazu. V obou případech byla vlhkost zvýšena, buď v jednom případě parním nárazem a v druhém případě vlhkostí z klimatizační

komory. Vzhledem k charakteru popílku a velikosti částic v řádu mikrometrů se v tomto případě, na rozdíl od dřeva, nerozlišuje vliv vody vázané a vody volné. Působení vlhkosti u popílku lze tedy v obou případech označit za parametr, který má na výslednou hustotu pelet vliv.

Narozdíl od testování hustoty a absorpce vzdušné vlhkosti nebylo pro vyhodnocení výsledků měření rychlosti rozpouštění provedeno testování pomocí analýzy rozptylu. Faktor času nemá normální rozdělení, analýzu rozptylu tak nelze použít. Jak uvádí Plucková (2014), teplota prostředí roztoku a velikost rozpouštěných částic má vliv na rychlost rozpouštění. Tato skutečnost byla potvrzena vzhledem k výrazně delším časům rozpouštění pelet oproti práškům a kratším časům rozpouštění v teplejší vodě o teplotě 60 °C. Pro konkrétní využití popílku v průmyslu, o které Mondi usiluje, je z hlediska zpracovatelnosti pozitivní to, čím rychleji se daná chemikálie rozpustí. Význam kratší doby rozpouštění lze ocenit zejména s ohledem na usnadnění technologických procesů při zpracování pelet. V návaznosti na tuto problematiku by případně bylo vhodné optimalizovat nejen teplotu vody, ve které se pelety rozpouští, ale i samotnou velikost pelet.

7 Závěr a přínos práce

Diplomová práce je věnována vlivu vybraných výrobních parametrů peletování popílku, který vzniká v regeneračním kotli při spalování černého louhu, na vlastnosti vyrobených pelet. Práce byla vypracována ve spolupráci se zahraniční firmou Mondi, která se aktuálně zabývá touto problematikou ve svých provozech. Provedena byla rešeršní práce oblastí peletování a sulfátové výroby buničiny s ohledem na regenerační kotel, černý louh a popílek. Na základě vydefinovaných parametrů a požadavků firmy byly zvoleny a rozpracovány čtyři druhy testů, které ověřovaly vlastnosti pelet vzhledem k jejich výrobním parametrům. Zvolené testy analyzovaly drolení pelet, zkoumaly jejich absorpční chování, zjišťovaly závislost mezi výrobními parametry a hustotou pelet a hodnotily jejich rychlost rozpouštění s ohledem na další chemické látky ve formě prášků.

Ze síťové analýzy vyplývá, že nejodolnější pelety proti drolení během transportu jsou pelety vyrobené za přispění parního nárazu (varianta C). Velmi odolné jsou rovněž i pelety vyrobené za přispění zvýšené vlhkosti a teploty (varianta B).

Všechny varianty pelet ukázaly obdobný trend v příjmu vzdušné vlhkosti. Pelety do relativní vlhkosti vzduchu (RH) 65 % nevykazovaly téměř žádnou absolutní vlhkost. Při zvýšení na RH 80 % bylo zaznamenáno mírné zvýšení absolutní vlhkosti zhruba o 3 %. Při RH 95 % již absolutní vlhkost stoupla o více než 25 %. Mírné odchylky mezi jednotlivými variantami pelet lze vzhledem k typu využití zanedbat. V absolutních hodnotách, při podmínkách kromě RH 95 %, vykazovaly nejnižší absorpci pelety vyrobené za přispění zvýšené vlhkosti a teploty. Na základě měření lze doporučit uchovávat pelety při relativní vlhkosti vzduchu maximálně do 80 %. Při vyšších vlhkostech bylo pozorováno zásadní zhoršení nejen z pohledu absorpce, ale i z hlediska soudržnosti pelet.

Test hustoty ukázal vliv varianty peletování, resp. vlhkosti peletovaného popílku, na hustotu pelet. Nejvyšší hustotu 1183 kg/m^3 ze všech testovaných variant vykazují pelety vyrobené za přispění zvýšené vlhkosti a teploty. Následují pelety vyrobené za přispění parního nárazu s hustotou 1071 kg/m^3 . Nejnižší hustotu 963 kg/m^3 mají pelety vyrobené bez zvýšené vlhkosti a aplikace parního nárazu (varianta A). Vyšší hustota pelet snižuje mezi variantami nároky na skladovací plochy a dopravu zhruba o 10 %.

Test rychlosti rozpouštění prokázal značné prodloužení času rozpouštění pelet oproti rozpouštění nepeletovaného popílku a dalším testovaným práškovým chemikáliím. Nepeletovaný popílek se rozpouštěl průměrně 20 s, potenciálně nahraditelné chemikálie dokonce rychleji. Z pelet se výrazně nejrychleji, průměrně za 56 s, rozpouštěly ty, které byly vyrobeny při nejnižší vlhkosti. Dále pelety vyrobené za zvýšené vlhkosti a teploty, které se rozpouštěly 166 s. Nejdelší průměrný čas rozpouštění 187 s byl naměřen u pelet vyrobených za přispění parního nárazu. Ve výsledcích lze vidět jistou souvislost mezi odolností proti drobení v testu síťové analýzy a časem rozpouštění pelet. S ohledem na maximální časový limit 1200 s, stanový firmou Mondi, lze výsledky všech tří variant pelet označit za technologicky dostačující pro využití v praxi. Se zvýšenou teplotou vody se doba rozpouštění navíc výrazně zkracuje.

Z výsledků jednotlivých testů plyne, že popílek je vhodný pro peletování. Pelety lze skladovat, transportovat a rozpouštět pro další využití v chemickém průmyslu. Z pohledu technologických a technických požadavků a s přihlédnutím k ekonomickým aspektům lze ze tří hodnocených variant peletování považovat za nejvhodnější tu s podmínkami RH 80 %, teplotou 35 °C a bez využití parního nárazu. Takto vyrobená varianta pelet obstojně odolává drobení, vykazuje nejnižší sorpci vodní páry, ve vodě se rozpouští relativně rychle a má nejvyšší hustotu, díky které lze ušetřit značné množství skladových a přepravních kapacit.

8 Literatura

ABDOLI, Mohammad Ali, Abooli GOLZARY, Ashkan HOSSEINI a Pourya SADEGHI. *Wood Pellet as a Renewable Source of Energy: From Production to Consumption*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-74481-0.

BAJPAI, Pratima. *Pulp and Paper Industry: Chemicals*. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-12-803408-8.

BIERMANN, Christopher J. *Handbook of pulping and papermaking*. 2nd ed. London: Academic Press Limited, 1996. ISBN 978-0-12-097362-0.

FRODESON, Stefan, Henriksson GUNNAR a Jonas BERGHEL. Pelletizing Pure Biomass Substances to Investigate the Mechanical Properties and Bonding Mechanisms. *Bioresources* [online]. 2018, 13(1), 1202-1222 [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: doi:10.15376/biores.13.1.1202-1222

GÜNTHER, Björn, Kathrin GEBAUER, Robert BARKOWSKI, Michael ROSENTHAL a Claus-Thomas BUES. Calorific value of selected wood species and wood products. *European Journal of Wood and Wood Products* [online]. 2012, 70, 755-757 [cit. 2023-02-05]. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-012-0613-z

HAKEEM, Khalid Rehman, Othman Y. ALOTHMAN a Mohammad JAWAID, ed. *Agricultural Biomass Based Potential Materials*. Cham: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-13846-6.

HOLIK, Herbert, ed. *Handbook of Paper and Board* [online]. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013 [cit. 2023-02-07]. ISBN 978-3-527-65252-5. Dostupné z: https://www.academia.edu/9910786/handbook_of_paper_and_board

CHERIAN, Chinchu a Siddiqua SUMI. Pulp and Paper Mill Fly Ash: A Review. *Sustainability* [online]. 2019, 11(16), 4394 [cit. 2023-02-08]. Dostupné z: doi:10.3390/su11164394

JANKOVSKÝ, Miroslav, Jaromír LACHMAN a Ludmila STASZKOVÁ. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 1999. ISBN 80-200-0836-5.

JANSA, Oldřich. *Porovnání vlastností alternativních pelet* [online]. Brno, 2011 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=39722. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Marek Baláš.

JURCZYKOVÁ, Tereza a František KAČÍK. *Chemické zpracování dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2020. ISBN 978-80-213-3104-4.

KRONQVIST, Jacob. *Effect of Dust Sintering on Fouling of Recovery Boiler Flue Gas Ducting* [online]. Turku, 2020 [cit. 2023-02-08]. Dostupné z: <https://www.doria.fi/handle/10024/180240>. Master's thesis. Åbo Akademi University. Vedoucí práce Keijo Salmenoja, Markus Engblom.

LEITNER, Johannes. *Challenge application form for Big Corporations_Mondi*. Hausmening, 2022. Nepublikováno.

LI, Yadong a Henry LIU. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2000, 19(3), 177-186 [cit. 2023-02-05]. Dostupné z: doi:10.1016/S0961-9534(00)00026-X

MATÚŠ, Miloš, Peter KRIŽAN, Ľubomír ŠOOŠ a Juraj BENIAK. Effects of Initial Moisture Content on the Physical and Mechanical Properties of Norway Spruce Briquettes. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering* [online]. 2015, 9(10), 1227-1233 [cit. 2023-02-05]. Dostupné z: doi:doi.org/10.5281/zenodo.1108973

MIKANNEN, Pirita. *Fly ash particle formation in kraft recovery boilers* [online]. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland, 2000 [cit. 2023-02-08]. ISBN 951-38-5584-8. Dostupné z: <https://publications.vtt.fi/pdf/publications/2000/P421.pdf>

NIELSEN, Niels Peter K., Douglas J. GARDNER, Torben POULSEN a Claus FELBY. Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. *Wood and Fiber Science* [online]. 2009, 41(4), 414-425 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: https://forestbioproducts.umaine.edu/wp-content/uploads/sites/202/2010/10/George-Marra-Award-Articlepdf_1273348264.pdf

OBERNBERGER, Ingwald a Gerold THEK. *The Pellet Handbook: The Production and Thermal Utilisation of Pellets*. London: Earthscan, 2010. ISBN 978-1-84407-631-4.

PLUCKOVÁ, Irena. *Ovlivňování rozpustnosti různých látek* [online]. 2014 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://educoland.muni.cz/down-1138/>

POPA, Valentin I., ed. *Pulp Production and Processing: From Papermaking to High-Tech Products*. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2013. ISBN 978-1-84735-633-8.

PUIG-ARNAVAT, Maria, Lei SHANG, Zsuzsa SÁROSSY, Jesper AHRENFELDT a Ulrik B. HENRIKSEN. From a single pellet press to a bench scale pellet mill — Pelletizing six different biomass feedstocks. *Fuel Processing Technology* [online]. 2016, 142, 27-33 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2015.09.022.

QUINA, Margarida J. a Carolina T. PINHEIRO. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. *Applied Sciences* [online]. 2020, 10(7), 2317 [cit. 2023-02-08]. Dostupné z: doi:10.3390/app10072317

RÖNKÄ, Jappo. *Prerequisites for commercialization of tube granulator for fly ash* [online]. Lappeenranta, 2016 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/120787/Master's%20Thesis%20Tube%20Granulator.pdf?sequence=2>. Master's thesis. Lappeenranta University of Technology. Vedoucí práce Casimir Svensson.

SIXTA, Herbert, ed. *Handbook of Pulp*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. ISBN 3-527-30999-3.

STELTE, Wolfgang, Jens K. HOLM, Anand R. SANADI, Søren BARSBERG, Jesper AHRENFELDT a Ulrik B. HENRIKSEN. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel* [online]. 2011, 90(11), 3285-3290 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2011.05.011

SUHR, Michael, Gabriele KLEIN, Ioanna KOURTI, Miguel Rodrigo GONZALO, Germán Giner SANTONJA, Serge ROUDIER a Luis Delgado SANCHO. *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro výrobu buničiny, papíru a lepenky* [online].

Lucemburk: Úřad pro publikace Evropské unie, 2015 [cit. 2023-02-08]. ISBN 978-92-79-48167-3. Dostupné z: doi: 10.2791/370629.

TUMULURU, Jaya Shankar. *Biomass Densification: Systems, Particle Binding, Process Conditions, Quality Attributes, Conversion Performance, and International Standards*. Cham: Springer, 2020. ISBN 978-3-030-62887-1.

VAKKILAINEN, Esa K. *Kraft recovery boilers - Principles and practice*. Helsinki: Valopaino Oy, 2005. ISBN 952-918-603-7.

VAKKILAINEN, Esa K. Black liquor. In: *Final Report 1993–1998 LIEKKI2 Combustion and Gasification Research Programme*. Turku: Åbo Akademis tryckeri, 1998. ISBN 952–12–0270–X.