

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Fakulta lesnická
a dřevařská**

**Chemické zpracování a využití dřevních odpadů
se zaměřením na biochar**

Bakalářská práce

Autor: Jaroslav Šulc

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

2023

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jaroslav Šulc

Lesnictví

Ochrana a pěstování lesních ekosystémů

Název práce

Chemické zpracování a využití dřevních odpadů se zaměřením na biochar

Název anglicky

Chemical processing and utilization of wood waste focusing on biochar

Cíle práce

Záměrem této bakalářské práce je souhrnně představit a popsat současné možnosti chemického zpracování dřevních odpadů. Související experimentální laboratorní práce se pak konkrétně zaměřuje na biochar, jakožto perspektivní materiál nejen v oblasti zemědělství. Cílem této práce je provést charakteristiku základních fyzikálně-chemických vlastností biocharu, jejichž znalost významně ovlivňuje jeho následnou aplikaci a využití.

Metodika

1. Literární přehled řešené problematiky: Základní myšlenka a výhody chem. zpracování dřevních odpadů, produkty v podobě aglomerovaných a kompozitních materiálů, využití odpadního ligninu, výroba bioetanolu, nanocelulózy a sulfátové buničiny, výroba chemikálií (březen – září 2021).
2. Příprava a využití biocharu (září 2021).
3. Experimentální část: Návrh experimentu, měření charakteristických vlastností biocharu ovlivňující jeho další zpracování a aplikace (říjen 2021 – leden 2022).
4. Zpracování výsledků a jejich interpretace (únor 2022).
5. Závěr se stěžejními výstupy práce a doporučení pro praxi (březen 2022).

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

Biochar, sorpce, odpadní lignin, kompozitní materiály, biopaliva, nanocelulóza

Doporučené zdroje informací

- Böhm, M., Reisner, J., Bomba, J. 2012. Materiály na bázi dřeva [online]. Česká zemědělská univerzita v Praze. ISBN 978-80-213-2251-6.
- Martínek, V. 2004. Zpracování a využití biologických a dřevních odpadů. Biom.cz [online]. ISSN: 1801-2655.
- Ogunwsanwo, O.Y. 2001. Effective management of wood waste for sustainable wood waste utilization. Paper presented at the 27th Annual Conference of the Forestry Association of Nigeria held in Abuja FCT 17-21st September, 2001.
- Pajdla, M. 2019. Life Cycle Assessment of Wood based Nanocellulose production : A case study of Czech Republic. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně, 60 s.
- Paulová, L. 2010. Využití odpadních materiálů na bázi lignocelulózy jako suroviny pro výrobu bioetanolu. Chemagazín, 5(10), 16–18. ISSN 1210-7409.
- Pohořelý, M. et al. 2019. Biochar – výroba, vlastnosti, certifikace, použití. Waste Forum 2019, 3, 197–210.
- Strathmann, T.J, Beckham, G.T. 2015. Adipic acid production from lignin. Energy & Environment Science, 8, 617–628. ISSN 1754-5692.
-

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 25. 1. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 1. 3. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 04. 01. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Chemické zpracování a využití dřevních odpadů se zaměřením na biochar jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 28.3. 2023

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Tereze Jurczykové, PhD. za návrh tématu a náplně této bakalářské práce, za poskytování cenných rad a studijních dokumentů, konzultace a korektury. Poděkování patří také Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za pomoc s experimentální částí práce a laboratorním měřením pro získání potřebných údajů a dat.

Chemické zpracování a využití dřevních odpadů se zaměřením na biochar

Abstrakt

Tato bakalářská práce pojednává o využití odpadní hmoty na bázi ligninu a celulózy a jejím dalším zpracování za použití strojní techniky a chemikálií. Jedná se o zpracování dřevních odpadů vznikajících opracováním živých zdravých, nemocných, či zcela odumřelých stromů po jejich skácení těžebními stroji, o odpady především z dřevozpracujícího průmyslu, ze zemědělství apod. Tento lignocelulóзовý materiál může být vstupní surovinou např. pro výrobu aglomerovaných materiálů, dřevoplastových (WPC) kompozitů, sulfátové buničiny, bioethanolu či mnohých chemických látek. Velmi perspektivním materiálem je v současnosti i nanocelulóza, kterou lze z těchto sekundárních zdrojů též dobře připravit. Zmíněny jsou i mnohé aplikace a využití odpadního ligninu, který vzniká ve velkém množství v celulózo-papírenském průmyslu. Pyrolýzou zbytkové dřevní biomasy vzniká nejen pyrolýzní plyn či bioolej, ale i biouhel, tzv. biochar, který má hojné využití především v oblasti zlepšování půdních vlastností. Praktická část se věnuje stanovení sorpčních vlastností biocharu dodaného firmou ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o. Experiment průběhu navlhání a vysoušení vzorků při různých relativních vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) a teplotě 20 °C byl realizován v klimatické komoře. Z relativních změn vlhkostí vzorků při sorpci a desorpci byla sestrojena sorpční a desorpční izoterma a z nich nakonec zkonstruována hysterezní smyčka vyjadřující závislost desorpční izotermy na průběh sorpce. Potvrdilo se, že biochar při desorpci zpomaluje vypařování vody, což je významné např. z hlediska stabilizace půdního prostředí a zachování biologických funkcí půdy. Bylo stanoveno, že analyzovaný vzorek biocharu při desorpci v intervalu relativních vlhkostí vzduchu 97–33 % zadržuje množství vody v rozsahu 6,2–13,3 hm. % oproti původnímu stavu. Nejvyšší množství vody, tj. právě 13,3 hm. % je vzorkem biocharu zadržováno při relativní vlhkosti vzduchu 85 %.

Klíčová slova: Biochar, sorpce, odpadní lignin, kompozitní materiály, biopaliva, nanocelulóza

Chemical processing and utilization of wood waste focusing on biochar

Abstract

This bachelor thesis deals with the utilization of waste material based on lignin and cellulose and its further processing using machinery and chemicals. It concerns the processing of wood waste resulting from the processing of living healthy, diseased or completely dead trees after their felling by a mining machine, waste mainly from the wood-processing industry, from agriculture, etc. This lignocellulosic material can be an input raw material e.g. for the production of agglomerated materials, wood-plastic (WPC) composites, sulphate pulp, bioethanol or many chemical substances. Nowadays, nanocellulose is a very promising material, which can also be well prepared from these secondary sources. Mention is also made of many applications and uses of waste lignin, which is produced in large quantities in the pulp-paper industry. Pyrolysis of residual wood biomass produces not only pyrolysis gas or bio-oil, but also biochar, the so-called biochar, which has a lot of use especially in the field of soil properties improvement. Practical part is devoted to determination of sorption properties of biochar supplied by ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o. Experiment of the process of watering and drying of samples at various relative humidities (33, 55, 75, 85 and 97 %) and temperature 20 °C was realized in the climatic chamber. From the relative changes in humidity of samples during sorption and desorption was constructed sorption and desorption isotherm and from them was finally constructed hysteresis loop expressing the dependence of desorption isotherm on the course of sorption. It was confirmed that biochar during desorption slows the evaporation of water, which is important e.g. in terms of stabilization of the soil environment and preservation of biological functions of the soil. It was determined that the analyzed biochar sample during desorption in the range of relative humidities of 97–33 % holds the amount of water in the range of 6,2–13,3 mm. % compared to the original state. The highest amount of water, i.e. just 13,3 mm. % is retained by the biochar sample at a relative humidity of 85 %.

Keywords: Biochar, sorption, waste lignin, composite materials, biofuels, nanocellulose

Obsah

1	Úvod.....	12
2	Cíl práce.....	13
3	Rozbor problematiky.....	14
3.1	Současné možnosti chemického zpracování dřevních odpadů.....	14
3.2	Aglomerované materiály.....	14
3.2.1	Výroba.....	15
3.2.2	Vlastnosti.....	16
3.2.3	Využití.....	17
3.3	Dřevoplastové kompozity (WPC – Wood Plastic Composite).....	17
3.3.1	Výroba.....	18
3.3.2	Vlastnosti.....	19
3.3.3	Využití.....	19
3.4	Sulfátová buničina.....	20
3.4.1	Výroba.....	21
3.4.2	Vlastnosti.....	23
3.4.3	Využití.....	23
3.5	Odpadní lignin.....	23
3.5.1	Výroba.....	24
3.5.2	Vlastnosti.....	25
3.5.3	Využití.....	25
3.6	Nanocelulóza.....	26
3.6.1	Výroba.....	27
3.6.2	Vlastnosti.....	28
3.6.3	Využití.....	29
3.7	Bioetanol.....	30
3.7.1	Výroba.....	31
3.7.2	Vlastnosti.....	33
3.7.3	Použití.....	33
3.8	Bio-olej.....	34
3.8.1	Výroba.....	34
3.8.2	Vlastnosti.....	35
3.8.3	Využití.....	36
3.9	Energetický a syntézní plyn.....	36
3.9.1	Výroba.....	37
3.9.2	Vlastnosti.....	38
3.9.3	Využití.....	38
3.10	Biochar.....	40
3.10.1	Výroba.....	41

3.10.2	Vlastnosti	41
3.10.3	Využití	43
4	Experimentální část	47
4.1	Metodika	47
4.1.1	Materiál	47
4.1.2	Příprava vzorků	48
4.1.3	Stanovení sorpce a desorpce	49
4.2	Výsledky měření.....	50
4.2.1	Sorpce	50
4.2.2	Desorpce	53
4.2.3	Hystereze	56
5	Diskuse výsledků	58
6	Závěr.....	60
7	Seznam použité literatury.....	62

Seznam obrázků

- Obr.1: Výchozí suroviny a výsledné produkty aglomerovaných materiálů [7] (str.15)
- Obr.2: WPC prkna různých tvarů a profilů [14] (str.20)
- Obr.3: Možnosti WPC profilů pro různé aplikace (fotografie se svolením společnosti JERU-WERK GmbH & Co., Německo) [14] (str.20)
- Obr.4: Buničina z měkkého dřeva v různých fázích procesu výroby [6] (str.22)
- Obr.5: Kraftliner používaný při výrobě obalového materiálu a bělený obalový papír vyrobený ze sulfátové buničiny [6] (str.23)
- Obr.6: Průmyslový odpadní lignin [25] (str.24)
- Obr.7: Hlavní produkty potenciálně získatelné z ligninu [27] (str.25)
- Obr.8: Snímky z elektronového mikroskopu: a) CNF – celulózové nanovláknko, b) CNC – celulózové nanokrystaly, c) BNC – bakteriální nanocelulóza [29] (str.27)
- Obr.9: Možnosti výrobních procesů bakteriální nanocelulózy [28] (str.28)
- Obr.10: Hlavní oblasti využití nanocelulózy [33] (str.30)
- Obr.11: Biologická přeměna lignocelulózové biomasy na bioethanol [36] (str.33)
- Obr.12: Technologické schéma rychlé pyrolýzy biomasy za vzniku bio-oleje a pyrolýzního plynu [6] (str.34)
- Obr.13: Sesuvný protiproudý generátor pro výrobu pyrolýzního plynu [43] (str.38)
- Obr.14: Schéma využití plynu ze zplyňování biomasy pro výrobu dalších produktů [6] (str.39)
- Obr.15: Závislost hodnot pH biocharu na pyrolýzní teplotě [50] (str.42)
- Obr.16: Využití kontaminované půdy a biocharu k opětovnému použití půdy [51] (str.44)
- Obr.17: Křivka zadržování půdní vody v půdě bez a s obsahem biocharu podle van Genuchtena (1980) [39] (str.45)
- Obr.18: Navážené vzorky analyzovaného biocharu v Petriho miskách (str.48)
- Obr.19: Stanovení 0% vlhkosti vzorků biocharu v sušárně Memmert (str.48)
- Obr.20: Klimatická teplotní komora Discovery obsahují vzorky biocharu (str.50)
- Obr.21: Sorpční izoterma analyzovaného druhu biocharu (str.52)
- Obr.22: Desorpční izoterma analyzovaného druhu biocharu (str.55)
- Obr.23: Hysterezní smyčka analyzovaného druhu biocharu (str.57)

Seznam tabulek

Tab.1: Průměrné výtěžky biocharu po pyrolýze vznikající v důsledku různých teplot a dob setrvání v reaktoru [39] (str.40)

Tab.2: Souhrn celkového elementárního složení a rozmezí hodnot pH biocharů vyrobených z různých zdrojů při pyrolýzních teplotách 350–500 °C [39] (str.43)

Tab.3: Vlastnosti vzorku biocharu z firmy ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o. (str.47)

Tab.4: Hmotnosti vzorků biocharu při 0% rovnovážné vlhkosti (str.50)

Tab.5: Hmotnosti vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během sorpce (str.51)

Tab.6: Rovnovážná vlhkost vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během sorpce (str.51)

Tab.7: Relativní změna vlhkosti vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během sorpce (str.52)

Tab.8: Hmotnost vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (0, 33, 55, 75, 85 a 97 %) při desorpci (str.54)

Tab.9: Rovnovážná vlhkost vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během desorpce (str.54)

Tab.10: Relativní změna vlhkosti vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během desorpce (str.55)

1 Úvod

Továrny, střediska a závody, které se zabývají zpracováním dřeva v jakékoliv formě, mohou využívat i dřevěných materiálů, které vznikají jako tzv. odpad. Velký objem těchto dřevních zbytků je produkován ve všech zemích světa značnou rychlostí. Jedná se především o dýhovaná prkna, třísky, piliny, dřevní štěpky, hobliny, dřevní dužinu, dřevní moučku, větve stromů či keřů, kůru stromů a mnoho dalšího. Recyklace tohoto dřevního odpadu může zabránit vzniku smetišť a různých skládek ve volné přírodě či v urbanizovaných částech. S ohledem na životní prostředí je nežádoucí dřevní odpad jen spalovat a znečišťovat tak zemskou atmosféru. [1]

Se zvyšujícím se počtem obyvatel na Zemi roste spotřeba dřeva v energetickém průmyslu, což zapříčiňuje nedostatek dřeva jako materiálu pro dřevozpracovatelské odvětví. Nezastavitelné kácení lesů z důvodu výroby dřevařských produktů má hned několik stinných stránek. Ohrožuje to zejména naše prostředí, ve kterém žijeme. Způsobuje to mechanické rozrušení půd a tím zhoršení její kvality pro další růst rostlin. Tato skutečnost vybízí hledat jiná řešení pro omezení plýtvání našimi přírodními zdroji.[1] Se zvyšujícím se počtem cyklů znovuvyužití dřeva vzrůstá jeho schopnost více vázat oxid uhličitý. Tím se tedy zabraňuje vytváření skleníkového efektu a následně globálnímu oteplování, které přispívá ke kúrovcovým kalamitám zejména ve smrkových monokulturách.

Využívání např. hoblin z pilařského průmyslu nebo přímo z lesních těžeb pro výrobu desek je však podmíněno selekcí dřevních odpadů se specifickými vlastnostmi a vysokou kvalitou, která je přísně hlídána. Vedle dřevařského průmyslu produkuje velké množství odpadu i průmysl zemědělský, který také přispívá k vytváření skládek. Jedná se především o odpad rostlinného původu, jehož objem se celosvětově pohybuje kolem 400 tun za rok. [2] Odstraňování tohoto nahromaděného lignocelulózového odpadu je časově i finančně náročné a může být například využit k výrobě izolačních dřevovláknitých panelů ve stavebnictví. [1] Zvyšování hodnoty zbytků z rostlin je proto motivováno prostřednictvím hospodářské a environmentální politiky, která v tomto směru vidí zdroje pro výrobu produktů s vyšší přidanou hodnotou. [2]

Existuje řada dostupných obnovitelných zásobáren energie. Avšak energie vyprodukovaná z rostlinné hmoty je zařazena jako obnovitelný zdroj na špičkovém stupni. [3] Masivně se šířící rostlinné druhy, které nejsou na našem území původní, zatěžují náš lesní ekosystém. Dochází ke snížení biologické rozmanitosti a mění se též management hospodaření v lesích. Je nezbytné objevit prvotřídní přijatelné východisko za likvidaci těchto invazivních rostlin z přírodních

chráněných oblastí a certifikované metody pro jejich užitečnost. Ambice invazivních rostlin jako zdroj biomasy pro zhotovení výrobku může být jedním z důvodů pro pokračování neustálého výrobního koloběhu této přírodní hmoty. To může přinést vyšší příležitost uzavřít neustálý boj s těmito jedinci v souvislosti s jejich neustálým vytlačováním prioritních dřevinných druhů. [4]

2 Cíl práce

Hlavní podstatou této významné problematiky je souhrnně představit a popsat současné možnosti různých metod, způsobů a technologií, jak co nejefektivněji využít zbylý odpad dřevařského charakteru k výrobě určitého produktu s přidanou hodnotou. Teoretická část práce shrnuje výše uvedené, a nakonec se více zaměřuje na popis výroby, vlastností a využití biocharu. Cílem v rámci experimentální laboratorní práce je pak stanovit sorpční vlastnosti vybraného vzorku biocharu – sestrojít sorpční a desorpční izotermu, popsat jejich průběh a význam. Následně z těchto dvou křivek vytvořit hysterezní smyčku a pomocí ní demonstrovat, jak velké množství vody zadržuje daný druh biocharu při desorpci oproti původnímu stavu.

3 Rozbor problematiky

3.1 Současné možnosti chemického zpracování dřevních odpadů

Současné možnosti chemického zpracování umožňují kombinovat různé přístupy k znovuvyužití odpadního dřeva. Vyspělý chemický průmysl, technické vybavení a lidská touha po výzkumu a vývoji dává předpoklady pro úspěšné řešení této problematiky. K dispozici jsou zde nejen stroje, které dokáží rozemlít dřevní odpad na požadované přesně definované velikosti, ale také široká škála chemických látek i mikroorganismů, které se podílejí na různých chemických reakcích v jednotlivých výrobních fázích.

3.2 Aglomerované materiály

Spojením partikulí dřeva vznikají kompaktní materiály v podobě desek. K výrobě těchto materiálů se používají piliny, vlákna, třísky i dřevní moučka. Ke sjednocení dochází buď svou individuální lepící schopností nebo je použito aditivní pojivo organického původu nazývané též jako lepidlo. Mezi další typy spojení můžeme zařadit minerální, tepelné, tlakové, vlhkostní a za pomoci katalyzátoru. [5]

Aglomerované desky tvoří základní materiál pro výrobu nábytku, vybavení interiérů a stavebních děl. Mezi dnešní nejrozšířenější a nejvíce používané velkoplošné materiály patří: dřevotřískové desky (výroba nábytku), dřevovláknité desky se střední hustotou (nábytek – frézované, tvarové prvky), desky z velkoplošných orientovaných třísek (OSB) a překližky (stavebnictví, obaly) a izolační vláknité desky (obr. 1). V budoucnu lze předpokládat zejména rozvoj výroby materiálů a sendvičových panelů přímo pro konkrétní způsob použití. Výrazný pokrok ve vývoji materiálů na bázi dřeva dnes umožňuje jejich použití i v oblastech, které byly ještě nedávno doménou oceli a betonu. Podobně jako u ostatních stavebních materiálů je ale nutné používat vhodné konstrukční řešení pro konkrétní způsob aplikace a respektovat jejich vlastnosti. Jen v takovém případě bude možné plně využívat dřeva jako jediné obnovitelné suroviny ve stavebnictví, aniž by se snižovala kvalita a bezpečnost provádění staveb. [6]

Výchozí surovina				
Vlákno	Třísky	Velkoplošné třísky	Dýhy	Prkna
				
Vzniklý produkt po přidání lepidla a zalisování				
Dřevovláknitá deska	Dřevotřísková deska	Deska OSB	Překližka	Překližovaná deska
				

Obr.1 Výchozí suroviny a výsledné produkty aglomerovaných materiálů. [7]

3.2.1 Výroba

Lisováním a následujícím zahříváním pilin, hoblin, třísek apod. vznikají asi nejrozšířenější a nejvyužívanější aglomerované materiály – dřevotřískové desky. Z hlediska sortimentů přicházejí do úvahy jako suroviny pro výrobu dřevotřískových desek tenké lesní sortimenty z prořezávek a probírek, vlákninové dříví 5. třídy jakosti (rovnané dříví průmyslové). Jsou-li odkorněny, je možné použít tyto dřeviny k výrobě lístkových a povrchových třísek. Dále můžeme pro výrobu použít hrubý průmyslový odpad, jako například pilařské krajiny, odřezky, zbytky od zkracovacích pil, dýhárenský odpad, drobný průmyslový odpad, zejména hobliny, piliny, štěpky a třísky z agregátních pilařských strojů, štěpky dovážené z jiných závodů, truhlářský kusový odpad ze zpracování suchého dřeva v nábytkářské a stavebně-truhlářské výrobě, staré dřevo (recyklované dřevo). [5]

Pokud nestačí pouze tepelná úprava ke spojení dřevních částic, je za potřeby přidat určité množství lepidla, resp. pojiva. Pro spojení třísek se používají nejčastěji organická a minerální pojiva. Meziorganická pojiva řadíme močovinoformaldehydová lepidla, melaminformaldehydová lepidla, fenolformaldehydová lepidla, methyldifenyl diisokyanát a polyuretanové (isokyanátové) pryskyřice. Jako minerální pojivo je nejznámější hydraulický cement. Dalším typem minerálního pojiva pro výrobu dřevotřískových desek je hořečnatý cement neboli Sorelův cement. Velkého významu nabyla jako minerální pojivo i sádra, a to pro

výrobu sádrotřískových (STD), sádrokartonových (SKD) a sádrovláknitých (SVD) desek. K výrobě dřevotřískových desek se navíc může použít i další lignocelulóзовé hmoty, jako například konopí, slámy, pazdeří, bagasy apod. [5]

V průběhu procesu lisování dochází k nejpodstatnějšímu ovlivnění výsledných vlastností produktů. Existuje celá řada způsobů lisování. Patří mezi ně například lisování na sítech, na plechách, lisování bezplechové, plošné, tvarové, výtlačné, válcové atd. [8] Vlastnosti produktu jsou určeny faktory lisování, kterými jsou zejména teplota, vlhkost a lisovací čas. Lisovací čas je závislý na dalších faktorech, jako je rychlost pronikání tepla do střední vrstvy desky, vlhkost třískového koberce, teplota lisovacích desek, tloušťka budoucího produktu a použité pojivo. [7]

Dalším procesem výroby dřevotřískových desek je obrábění. Tyto desky se dají řezat ručně a strojově obvyklými kotoučovými pilami. Pilové kotouče se však při řezání desek rychle otupují. Rychlejší otupení nástrojů způsobuje zejména obsah syntetické pryskyřice použité jako pojivo při výrobě. Dřevotřískové desky se dají rovněž dobře obrábět frézováním, dají se dobře vrtat, drážkovat a brousit. [5]

Po obrábění následuje jako další fáze povrchové úpravy. Obecně lze technologie povrchových úprav jednoduše rozdělit na dvě kategorie, a to povrchové úpravy prováděné polepováním povrchu dílců papírovými nebo plastovými materiály s již dokončeným povrchem nebo tekutými materiály (nátěrovými hmotami) – stříkání, polévání a navalování. [7]

3.2.2 Vlastnosti

V nábytkářském průmyslu je využití těchto dřevotřískových materiálů oproti dřevu z masivu ekonomicky výhodnější. Dřevotřískový panel použitelný v nábytkářství musí mít hustotu v rozmezí mezi 640 až 800 kg/m³, aby mohl bez problému nahradit masivní dřevo i překližku obdobných proporcí. Musí se však o něj řádně pečovat, aby splňoval svojí funkci a měl dlouhou životnost. [6] Výhoda použití dřevotřískových desek spočívá v jednoduchosti a rychlosti vyrobit produkt přesně specifikovaných rozměrů. Díky sériové manufaktuře to samozřejmě přispěje k výraznému poklesu ceny nákladů spojených s tímto výrobním procesem.

Pro zvýšení estetické hodnoty, pevnosti, odolnosti a trvanlivosti je důležité provést tzv. laminaci. To znamená pokrytí povrchu dřevotřískové desky štíhlou vrstvou laminátu, což je vrstvená hmota ve formě desek vyztužená např. dýhovými vlákny, nebo případně plastový laminát. Tyto důležité vlastnosti se vytvářejí v průběhu výroby a je zapotřebí na ně vynaložit

dostatečné množství finančních prostředků. Tím se zvyšuje i cena tohoto výrobku při jeho prodeji.

Mezi další pozitivní vlastnosti dřevotřískových desek patří nízká hmotnost. Na druhou stranu však pevnost a odolnost vůči mechanickým zatížením není v některých případech silného namáhání úplně ideální. [1]

3.2.3 Využití

Dřevotřískové desky nejčastěji nacházejí uplatnění jako podlahové krytiny, skříně, domácí konstrukce, regály, stolní desky, vestavěný nábytek, kancelářské stoly, reproduktory, posuvné dveře, stoly na stolní tenis, kulečnické stoly, kuchyňské desky, knihovny a mnoho dalších. [1]

3.3 Dřevoplastové kompozity (WPC – Wood Plastic Composite)

WPC jsou kompozitní materiály, které se skládají především z dřevěných částic a matrice termoplastického polymeru. [9] Výsledkem je materiál, který kombinuje nejlepší vlastnosti obou složek. [4]

Jedná se v podstatě o termoplastické polymery, které obsahují určité množství dřeva ve formě mouky nebo krátkých vláken. [10] Dřevěná mouka se dodává v různých velikostech a může být získána přímo od společností vyrábějících lesní produkty nebo od společností specializovaných na vyrábění dřevité mouky. [11] Do směsi těchto materiálů se přidávají nákladná spojovací činidla. Tato aditiva jsou nezbytná pro zlepšení kompatibility mezi dřevěnou moukou a polymerem, který by jinak neměl žádnou relevantní chemickou podobnost.

Použitím dřevního odpadu pro výrobu WPC se uhlík ve dřevě ukládá na delší dobu, čímž se zpožďují emise CO₂, a také se snižuje výroba jiných alternativních materiálů, které při své výrobě spotřebovávají původní zdroje. Termoplastický polymer, který je hlavní složkou WPC, může být také využit z plastových odpadů, a to kvůli možnostem recyklace plastů. Použitím recyklovaných plastů při výrobě WPC lze dosáhnout několika přínosů pro životní prostředí, jako je prodloužení životnosti plastů, snížení množství odpadu, přispění k rozvoji recyklace odpadů a prevence vyčerpávání zdrojů. Další důležitou skutečností je, že na konci životnosti lze WPC znovu recyklovat a používat. Je však třeba vzít v úvahu, že s každým recyklačním cyklem dochází k významnému snížení mechanických vlastností WPC. Prodloužení životnosti WPC může být proto velkým přínosem při snižování počtu recyklačních cyklů po určitou dobu. [9]

3.3.1 Výroba

V první fázi se připraví dřevní složka ve štěpkovači. Výsledné částice dřevní moučky dvakrát zpracovaného dřevního odpadu musí projít přesně definovanými rozměry otvorů v sítu pohybujících se v rozmezí od 0,25 do 1,25 mm. Jelikož je vlhkost dřevních částic vyšší, než je potřeba pro výrobu WPC, musí být sušeny při teplotě 80 až 105 °C po dobu 24 hodin, aby byl obsah vlhkosti nižší než 4 %. Skutečný obsah vlhkosti pro výrobu WPC desek by se měl pohybovat mezi 0,9 % a 2,3 %. Po vysušení dřevních částic dochází ke smíchání s příslušným polymerem a adhezivním činidlem. [4, 9]

Nejběžnější množství obsahu dřevní složky ve směsi je 50 % a více. Polymerní složka je zastoupena z přibližně 40 - 47 % a zbytek, kolem 3 %, činí kompatibilizátor (adhezivní činidlo).

Pro výrobu WPC se nejčastěji používají polymery jako je polyethylen (PE), polypropylen (PP) a polyvinylchlorid (PVC). [11] K výrobě WPC se ovšem také mohou používat monomery jako je styren (ST), methylnmethakrylát (MMA), vinylchlorid, vinylacetát, akrylonitril, ethylenoxid nebo chlorostyren. Zjistilo se, že přidáním vinylových monomerů se výrazně zlepši pevnost, tvrdost a odolnost proti oděru a také rozměrová stabilita. [12] Hlavním problémem při výrobě WPC je totiž nedostatečná kompatibilita mezi hydrofilní dřevní výplní a hydrofobními polymerovými maticemi. Pro zajištění správné adheze mezi výplní a maticí je důležité použít například acethanhydrid s následným tepelným zpracováním. Jelikož jsou WPC materiály obvykle křehké, jejich složení často obsahuje tuhnoucí látky, jako je styren-butadienový kaučuk (SBR), ethylenpropylendien monomer kaučuk (EPDM) nebo termoplastické elastomery (TPE). [10]

Do výroby WPC mohou být zahrnuty i další chemické látky, které mohou mít specifickou funkci. Je to například směs kyseliny borité a boraxu v koncentraci 1 %. Kyselina boritá a boraxová poskytují WPC celkovou odolnost proti hnilobě. Borax má také tendenci omezovat šíření plamene, ale může podporovat doutnání. Na druhé straně kyselina boritá potlačuje doutnání, ale má malý vliv na šíření plamene. Proto se tyto sloučeniny obvykle používají společně, aby se vzájemně doplňovaly. [13]

Procesy výroby WPC zahrnují protlačování, vstřikování a kompresní tvarování nebo termoformování (lisování). Důležitým omezením pro polymery používané ve WPC je požadavek procesních podmínek (teplota tavení, tlak), které nebudou tepelně degradovat dřevěnou výplň. Dřevo se obvykle významněji rozkládá při teplotě kolem 220 °C. [14] Polymerová matrice tvoří spojitou fázi, která obklopuje dřevěnou složku ve WPC. Vzhledem k nízké tepelné stabilitě dřeva se však většinou používají pouze polymery se zpracováním při

teplotě nižší než 200 °C. [11] Příkladem technologie výroby může být lisování při teplotě 180 °C po dobu 10 minut při specifickém tlaku 3 MPa. Po 10 minutách se lisování převede do teplotního režimu 25 °C při tlaku 3 MPa po dobu 10 minut. [4]

3.3.2 Vlastnosti

Několik autorů prokázalo, že velikost a druh složky dřeva ovlivňují vlastnosti WPC. Dále má vliv na vlastnosti WPC afinita dřevní částice k polymerní sloučenině a síla vazby mezi dřevěnou složkou a polymerními matricemi. [4] Mrówka a kol. uvádí, že zvýšení pevnosti a tuhosti WPC je ovlivněno tvarem dřevního odpadu. [13]

WPC velmi dobře odolává kontaktu s vodním prostředím, protože hydrofobní polymer izoluje a chrání hydrofilní vlákna dřeva, což následně zvyšuje trvanlivost a vyžaduje méně údržbových zásahů, alespoň do určité míry. Obecně jsou WPC zařazené mezi velmi odolné materiály proti napadení houbami. Dlouhodobé zkoušky (přibližně 10 let) však ukázaly, že materiál významně ztrácí svou mechanickou pevnost zejména v důsledku kolísání teploty a vlhkosti, čímž přispívá ke snížení životnosti. [10]

Šebani a kol. potvrdil, že chemické složení dřeva také ovlivňuje vlastnosti WPC. Konkrétně prokázal, že vyšší obsah celulózy a ligninu má za následek lepší mechanické vlastnosti, ale také nižší odolnost vůči vlhkosti. Jednou z nevýhod použití dřeva ve WPC je reakce této složky na UV záření. Účinek UV záření, resp. slunečního záření, na povrchu dřeva vede k fotooxidační degradaci dřeva, převážně ligninu, a tím i WPC. Vystavení materiálu zvýšeným teplotám během procesu lisování vede k degradaci extraktiv, které ztmavují povrch dřeva, a tím také WPC. [4]

Bylo zjištěno, že použitím tepelně ošetřených zbytků dřeva pro výrobu WPC lze podstatně zlepšit odolnost vůči vodě, životnost a odolnost proti napadení houbami i barevnou stálost vůči UV záření. Dochází však k výraznému snížení mechanických vlastností a barva dřeva je citlivější na viditelné světlo. [9]

3.3.3 Využití

WPC se používají v různých tvarech a podobách (obr. 2) pro exteriérové stavební účely jako dekorace, obklady, oplocení a pláště, ale i v interiérech (obr. 3). I v automobilovém průmyslu se postupně rozšířilo využití komponentů z WPC díky příznivým vlastnostem, jako je životnost, nízká hmotnost, strojní opracovatelnost a šetrnost k životnímu prostředí. [9]

Během výrobního procesu přispívá použití WPC ke snížení hmotnosti o 30 % a ke snížení nákladů o 20 %. Jedná se např. o dveře, panely pro zasazení přístrojů, kryty vnitřních motorů, sluneční clony, olejové a vzduchové filtry, opěradla a tepelně-akustické izolační díly. [15]



Obr. 2 WPC prkna různých tvarů a profilů. [14]



Obr. 3 Možnosti WPC profilů pro různé aplikace (společnost JERU-WERK GmbH & Co., Německo). [14]

3.4 Sulfátová buničina

Buničina je jednou z hlavních surovin pro výrobu papíru. Vyrábí se jak z jednoletých rostlin, tak i víceletých (prakticky ze dřeva všech stromů – ve střední Evropě je z nich nejpoužívanější smrk). Jedná se o chemický proces, při kterém dochází k delignifikaci lignocelulóзовé vstupní suroviny za použití specifických chemikálií ve varném roztoku. [16]

Na výrobu buničiny je dřevo dodáváno ve formě štěpky (dnes nejvíce využívaný materiál), dřevního odpadu (piliny, hobliny, odřezky) nebo i ve formě celých kmenů. [16]

Aktuálním problémem je uplatnění kůrovcového dřeva a vlastně jehličnatého dřeva na trhu vůbec, neboť v důsledku suchých let v poslední době začínají ve velkém usychat i borové porosty. Po napadení stromů kůrovcem se zvyšuje znehodnocení a klesá kvalita dřeva. I když zamodránění neovlivňuje strukturní integritu dřeva, ovlivňuje jeho estetický vzhled a snižuje jeho hodnotu pro spotřebitele. [18] Z těchto důvodů je vhodné tyto stromy odstranit a využít je k chemickému zpracování a výrobě buničiny, konkrétně sulfátové buničiny, kde nehraje kvalita dřeva tak velkou roli. V současné době to může představovat zajímavou alternativu a cestu, jak zlepšit zpeněžení kůrovcového dřeva pro majitele lesů. [17]

Obecně buničinu dělíme na mechanickou, chemickou a z recyklovaných vláken. Mechanická buničina je vyráběna rafinací štěpky, kde dochází k malé destrukci ligninu. Chemická buničina je ta, kdy jsou štěpky vařené s přídavkem chemikálií. Pokud je varný roztok kyselý, jedná se o sulfíťový způsob výroby buničiny, pokud alkalický, tak o sulfátový. Buničina z recyklovaných vláken je vyráběna ze sběrného papíru, jeho následným rozvlákněním, odstraněním nečistot a barvy technologií deinking. [16]

3.4.1 Výroba

Sulfátovou buničinu řadíme do chemické buničiny, protože při výrobě dochází k vaření štěpek v roztoku sulfidu sodného (Na_2S) a hydroxidu sodného (NaOH). Taková to směs je nazývána bílý louh. Základní reakcí tohoto varného procesu je delignifikace, při které dochází k odstranění ligninu z prostoru dřevních buněk. [20]

Velikost štěpek, tvar a rovnoměrnost hraje velmi důležitou roli. Při nesplnění těchto kritérií může zhoršit kvalitu buničiny a následně mít negativní důsledek na její další zpracování. [19]

V procesu výroby sulfátové buničiny se nejprve vařák naplní štěpkami. Při plnění se musí ze spodu odtahovat uvolněný vzduch. Po naplnění vařáku následuje impregnace štěpky varným roztokem. Při impregnaci štěpky se vypuzuje vzduch ze dřeva a na jeho místo se dostávají varné chemikálie, které se podílejí na delignifikaci. Pro impregnaci se nejlépe osvědčil bílý louh s koncentrací pod 10 g.l^{-1} $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ za teploty do $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Louhování se provádí od spodu a podle možností čím nejrychleji. Po částečném naplnění vařáku regenerovaným slabým černým výluhem se do spodní části vařáku připouští čerstvý bílý louh, který obsahuje potřebné množství chemikálií. Po uzavření vařáku začíná cirkulace a nepřímé ohřívání přes kalorizátor. [20]

Po odvaření následuje odplynění vařáku. Odplynuje se asi 20 minut přes terpentýnový okruh a potom následuje odplynění sulfátové až do potřebného tlaku pro vyfouknutí obsahu vařáku do výfukové nádrže. Buničina se uvolňuje při tlaku 0,4 až 0,5 MPa do zásobníku. [20] Součástí výroby buničiny je také praní, třídění a bělení buničiny. Z vyprazdňovacích nádrží je buničina čerpána na prací lisy přes hrubé odsukování a následně třídění nebělené buničiny. Takto přečerpávaná je ta buničina, která obsahuje suky, neprovary, jiné dřevní nečistoty s nečistotami doprovázející dřevní štěrky, které se na ni dostaly při manipulaci (písek, nemagnetické kovy apod.), a rozpuštěné anorganické látky. Praním nebělené buničiny se odstraňují rozpustné látky organického a anorganického původu ze suspenze buničiny účelně pro nejlepší regeneraci varných chemikálií. Jako vstupující prací kapalina je využíván prací filtrát získaný z kyslíkového bělení, který odchází z prací linky buničiny po a před bělením v kyslíkovém stupni. Buničina je následně vytříděna od suků a neprovarů, které jsou po oddělení drobných vláken zpracovány zahuštěním a dopraveny ke spálení v kúrovém kotli. [21]

Jelikož vaření a kyslíková delignifikace nedokáže odstranit z buničiny všechny lignin, je její bělost ještě stále velmi nízká. Proto je do procesu výroby zařazeno bělení. Bělením se z buničiny odstraní či zoxiduje zbylý lignin a nečistoty a docílí se určitých kritérií kvality, např. bělost a čistota (obr. 4). Bělení sulfátové buničiny probíhá obvykle ve čtyřech až pěti stupních. Nejvíce se k bělení používají tyto chemikálie: oxid chloričitý, ozón, kyslík a peroxid vodíku. V neintegrované celulózce pokračuje buničina do sušícího stroje, kde je odvodněna a sušena a následně rozřezána a balena k exportu. V integrovaných celulózkách a papírnách je buničina dále transportována v mokřém stavu k výrobě papíru. [22]



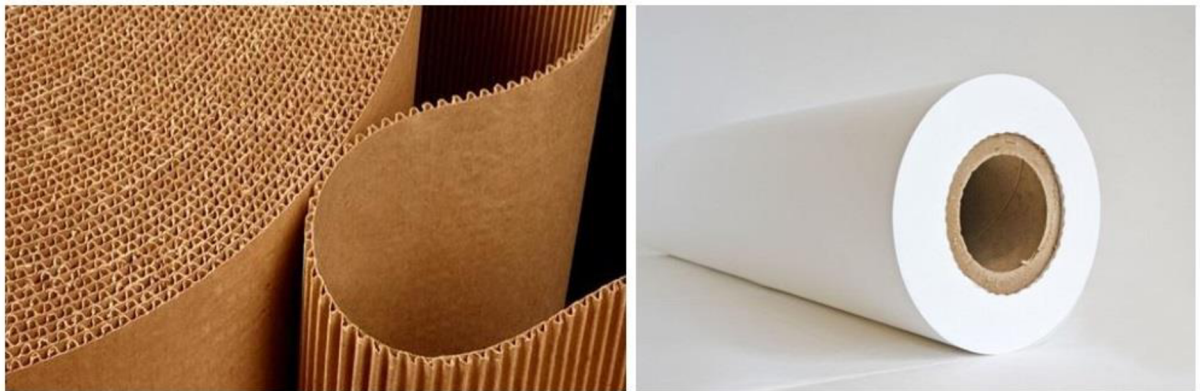
Obr. 4 Buničina z měkkého dřeva v různých fázích procesu výroby. [6]

3.4.2 Vlastnosti

Výhodou sulfátového způsobu výroby buničiny je možnost vařit úspěšně i dřevo s vyšším obsahem pryskyřice, zejména borovice. Sulfátovou technikou lze zpracovávat i dřevní odpad, dřevo s kůrou a lýkem i jednoleté rostliny. Doba várky je při sulfátovém způsobu podstatně kratší než u sulfitového způsobu (činí přibližně 4–6 hodin při teplotě až 190 °C) a je úspornější ve spotřebě síry. Vlákno je při sulfátovém způsobu lépe zachováno a papíry zhotovené ze sulfátové buničiny jsou pevnější. Varný louh se u sulfátové buničiny regeneruje. Výtěžek buničiny ze dřeva je u sulfátového způsobu nižší než u sulfitového. [6]

3.4.3 Využití

Sulfátová buničina se využívá pro výrobu papíru jak nebělená, tak i bělená (obr. 5). Jak už bylo uvedeno výše, papíry vyrobené ze sulfátové buničiny (zejména nebělené) jsou velmi pevné. To předurčuje používat nebělenou sulfátovou buničinu na výrobu balících papírů, pytlového papíru a kraftlineru. Bělená sulfátová buničina je vhodná na výrobu kartografických papírů, kartonů, grafických papírů apod. [20]



Obr. 5 Kraftliner používaný při výrobě obalového materiálu a bělený obalový papír vyrobený ze sulfátové buničiny. [6]

3.5 Odpadní lignin

Lignin je druhou nejhojnější přírodní a obnovitelnou surovinou po celulóze a vyskytuje se v rostlinách jako trojrozměrný biopolymer složený z různě substituovaných fenylypropanových jednotek. Izolace celulózy, která je považována za materiál vyšší hodnoty a ze které se vyrábí

množství produktů, vyžaduje odstranění ligninu z ligno-celulózových surovin. Proces získávání celulózy vytváří velké množství zbytků, jehož hlavní složkou je lignin. Likvidace těchto zbytků na bázi ligninu (obr. 6), zejména odpadu, který vzniká jako tzv. černý výluh v celulóзовém průmyslu, může být důvodem k obavám o životní prostředí. [23] Problém využití velkého množství ligninových odpadů je nejen tématem racionálního využití rostlinných zdrojů, ale také velmi důležitým environmentálním tématem. [24]

V dnešní době se většina získaného ligninu spaluje za účelem energetického využití a jen malý zlomek se používá při skutečné užitečné chemické výrobě (např. fenolu, benzenu, toluenu a xylenu) i přesto, že má tato surovina velký potenciál uplatnění. [27]



Obr. 6 Průmyslový odpadní lignin. [25]

3.5.1 Výroba

Technický lignin je velkokapacitní odpadní produkt mikrobiologického průmyslu a je zatěžující pro životní prostředí. [24] Lignin je také hlavní složka vyskytující se v lignocelulózových zdrojích biomasy a je považován za jeden z hojných odpadů vznikajících v zařízeních na výrobu bioetanolu (30–40 % ligninového odpadu) a v papírenském a celulóзовém průmyslu (jako vedlejší produkt). [26] Protože se jedná ve všech případech o vedlejší produkt průmyslových výrob, není zde výroba samotného ligninu blíže diskutována.

3.5.2 Vlastnosti

Lignin produkovaný různými rostlinami se liší velikostí částic a chemickým složením. Dnes zacházíme s ligninem stále ještě velmi neekonomicky. Příčinou současné limitace použití ligninu v porovnání s jinými polymery je především jeho nehomogenita, polydisperzita a strukturální variabilita v závislosti na izolaci a genetickém původu, vysoké množství nečistot (hlavně sacharidů a síry v případě sulfátového ligninu a ligninsulfonové kyseliny) nebo vysoká cena technologií izolace a zpracování surového produktu. [24]

Lignin používaný jako přídavek do termoplastů (WPC), především polyethylenu nebo polypropylenu, např. snižuje cenu produktu, zlepšuje protipožární vlastnosti, reologické vlastnosti a v některých případech i zpracovatelnost. [6]

3.5.3 Využití

Lignin je bezesporu zajímavou vstupní surovinou pro výrobu produktů s přidanou hodnotou, jako jsou doplňkové látky do krmiv, zemědělství, stavebnictví a další (obr. 7), i když je jeho zpracování vzhledem k složité struktuře a nehomogenitě značně komplikované. Zvyšující se počet environmentálních otázek, jako je změna klimatu a globální oteplování, ovšem trh s ligninem významně posílil. [27]



Obr. 7 Hlavní produkty potenciálně získatelné z ligninu. [27]

Lignin, čistý i jako organo-minerální směs, může být použit jako hnojivo v zemědělství. Obsahuje látky, které podporují růst zemědělských plodin, zlepšuje strukturu půdy, zvyšuje její sorpční kapacitu a obnovuje produktivitu. V mnoha případech ho lze považovat nejen za porézní sorbent, ale také za látku schopnou vytvořit komplexy s hnojivy. [24]

Vzhledem k rostoucí populaci hospodářských zvířat jsou produkty ligninu nejvíce využívány v doplňkových látkách používaných v krmivech. [27]

Na světě se ročně vyrobí 12 milionů m³ desek sestávající z lignocelulózových vláken vázaných za tepla a tlaku s využitím tzv. mokrého procesu. Hlavní nevýhodou mokrého procesu je vypouštění velkých objemů odpadních vod, které jsou však bohaté na lignin a další organické materiály. Tento odpad obsahující lignin může být použit v asfaltových vozovkách, neboť zvyšuje pojivé vlastnosti a přispívá k minimalizaci odpadu. Alternativním zdrojem ligninu pro použití v asfaltu je proces přeměny biomasy na etanol. Dalším zdrojem jsou biorafinerie, které produkují nejen biopalivo, ale také odpady obsahující lignin. [25]

Tradičním způsobem využití ligninu je výroba sorbentů pro různé účely. Používají se při zpracování průmyslové odpadní vody, dekontaminaci ropných skvrn a odstranění iontů těžkých kovů, stejně jako v lékařství a veterinářství. Jedno z nejslibnějších využití ligninu je výroba enterosorbentů jako je Polifepan. Tento sorbent vyrábí společnost Saintek. Ligniny se používají ve stavebnictví, zejména ve výrobě cihel a porcelánu (jako celulární látky místo pilin a dřevité moučky). Relativně nedávno byl lignin úspěšně použit jako aditivum při výrobě pěnového polyuretanu. [24]

Lignin se obecně využívá např. pro výrobu biopaliva zejména pro lodní motory kvůli nízkému obsahu síry, jako aditivum (emulzní stabilizátor, koagulant) do lepidel, polymerů (polyuretanů a fenolových pryskyřic), krémů na opalování, parfémů a v potravinářském průmyslu. Je zdrojem fenolů, ale i dalších ekonomicky zajímavých látek. [6]

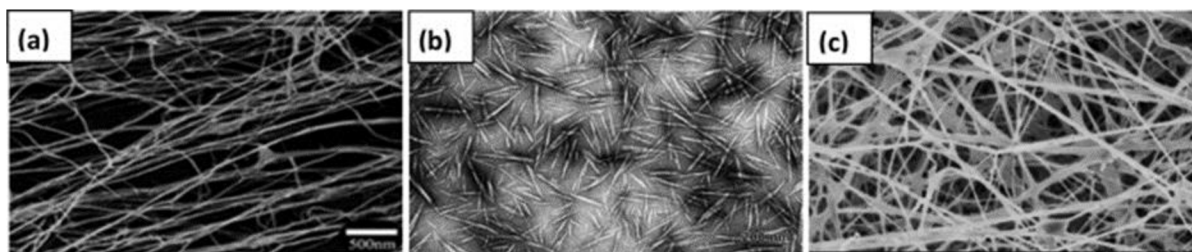
Rozsah použití materiálů na bázi ligninu se neustále rozšiřuje. Nová sféra ve využití ligninu je výroba uhlíkových materiálů. Umělý grafit srovnatelný s přírodním grafitem byl poprvé získán termickou hydrolýzou ligninu. [24]

3.6 Nanocelulóza

Nanocelulóza patří mezi supermateriály nanotechnologů, ale není to nic jiného než celulóza ve formě vláken nebo krystalů o délce několika mikrometrů a průměru <100 nm, kterou lze extrahovat z přírodních celulózových vláken nebo ji vyrobit za pomoci vhodných bakterií z různých zdrojů lignocelulózové biomasy nebo dřevních odpadů. [28]

Rozlišují se tři základní typy nanocelulózy (obr. 8), které jsou si všechny chemickým složením podobné, nicméně se liší morfologií, velikostí částic, krystalinitou a dalšími vlastnostmi vyplývajícími z rozdílnosti původních zdrojů celulózy a použitých extrakčních metod. Je obvyklé [6] klasifikovat nanocelulózy podle jejich struktury následovně:

- a) *Celulózová nanovláknna (CNF)* - vyrábí se vysokotlakým mletím suspenze celulózové buničiny. Jsou ve formě dlouhých vláknitých shluků a typicky mají průměr 5–50 nm a délku několika mikrometrů.
- b) *Celulózové nanokrystaly (CNC)* - vyrábějí se kyselou hydrolyzou celulózových materiálů dispergovaných ve vodě, resp. enzymatickou hydrolyzou. Obecně se pro hydrolyzu používá koncentrovaná kyselina sírová (H_2SO_4). Rozměry CNC se běžně pohybují v rozmezí průměrů 3–35 nm a délek 200–500 nm.
- c) *Bakteriální nanocelulóza (BNC)* - je typicky vytvářena určitým typem bakterií (např. *Acetobacter xylinum*) jako samostatná molekula a nevyžaduje další zpracování k odstranění kontaminujících látek typu lignin, pektin a hemicelulózy. [6]



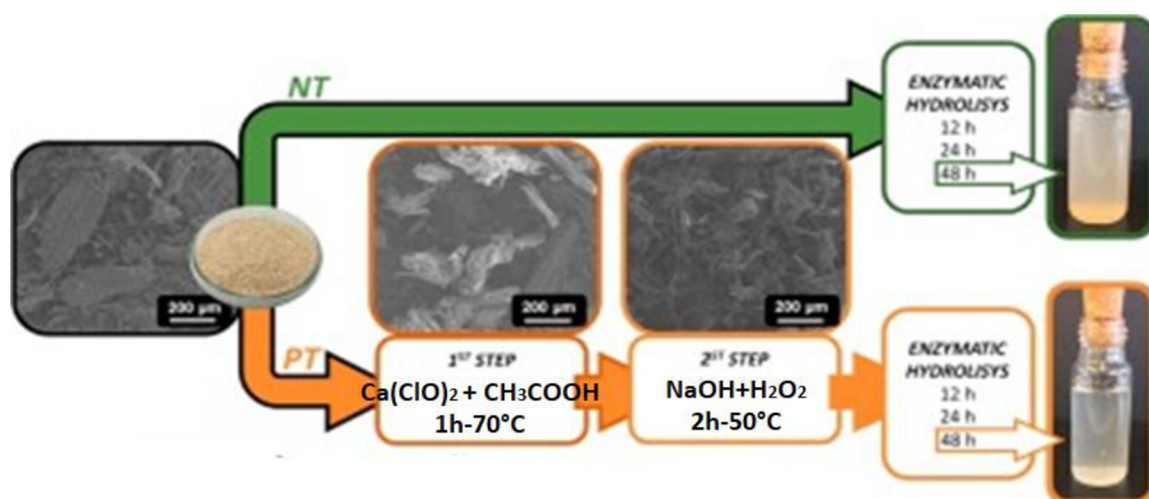
Obr. 8 Snímky z elektronového mikroskopu: a) CNF – celulózová nanovláknna, b) CNC – celulózové nanokrystaly, c) BNC – bakteriální nanocelulóza. [29]

3.6.1 Výroba

K výrobě nanocelulózy může být kromě primárních zdrojů celulózy využito i odpadní dřevo, např. z přepravních palet vyrobených z borovicových desek. Ty jsou následně frézovány v řezačce za účelem získání dřevní mouky.

Nejčastější cesty pro získání nanocelulózy zahrnují odstranění fyzikálních bariér, hemicelulózy a ligninu, které chrání strukturu mikrovláken. Procesy, obvykle označované jako předúpravy, spočívají v otevření struktury lignocelulózy, což vede k odstranění vláknenných složek, bobtnání biomasy a zvětšení plochy povrchu. Často se postupy opakují několikrát, aby se zvýšila účinnost. Tyto procesy ovlivňují tepelnou stabilitu, polymorfismus a dimenzi nanočástic. Zvyšuje se však také spotřeba energie a činidla, která jsou pro proces potřebná. Po předúpravě se krystalické oblasti celulózy uvolňují. [28]

Schéma na obr. 9 znázorňuje výrobu bakteriální nanocelulózy dvěma různými cestami, z nichž jedna spočívala v přímém použití enzymů ve dřevním zbytku (cesta NT) a druhá při aplikaci dvoufázové předúpravy s následnou enzymatickou hydrolýzou (cesta PT). Při druhém způsobu výroby nanocelulózy byla nejprve dřevní mouka ponořena do vodného roztoku obsahujícího 10% $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ a 1% CH_3COOH v poměru 1:10 (hmotnost vláknité hmoty/hmotnost roztoku) po dobu 1 hodiny při 70 °C za stálého míchání. Po tomto procesu byl vzorek omýván až do neutrální hodnoty pH a sušen při 70 °C, po dobu 4 hodin. Poté, ve druhém kroku (alkalické bělení pro delignifikaci) byl vzorek ošetřen v alkalickém roztoku 4% NaOH a 24% H_2O_2 v poměru 1:10 (hmotnost vláknité hmoty /hmotnost roztoku) při 50 °C za stálého míchání po dobu 2 hodin. Proces delignifikace se opakoval třikrát. Po každém kroku se vzorky promývaly až do neutrální hodnoty pH a sušily se v sušárně. Další skupina s označením NT (neošetřená) byla po mletí přímo podrobena enzymatické hydrolýze. [28]



Obr. 9 Možnosti výrobních procesů bakteriální nanocelulózy. [28]

3.6.2 Vlastnosti

Jedná se o netoxický, biologicky odbouratelný a biokompatibilní materiál bez negativních účinků na zdraví a životní prostředí. Nanocelulóza je průhledná, pevná a tenká, mohla by nahradit plasty a sklo. [6] Celulózové nanofibrily poskytují pevnost, tuhost a houževnatost. Vynikající mechanické vlastnosti nanocelulózy vysvětluje velké množství vodíkových vazeb, které jsou nezbytné pro zpevnění nanokompozitů. Uváděná teoretická pevnost v tahu CNC se pohybuje od 7,5 do 7,7 GPa, což je výrazně více než u oceli. Vysoce krystalická struktura CNC je určujícím faktorem pro tepelnou stabilitu. Uvádí se, že k tepelnému rozkladu CNC dochází

až při teplotě kolem 400 °C. [29] Vysoký poměr stran (poměr délka/šířka) u CNF, oproti mikrocelulóзовým materiálům, pak při aplikaci v kompozitech umožňuje dobrý přenos napětí mezi plnivem a polymerní maticí. Velká specifická kontaktní plocha potřebná k rozptýlení a distribuci po celé matici a přítomnost velkého množství hydroxylových skupin s potenciálem tvorby vodíkových můstků předurčuje nanocelulózu k dosažení optimálních vlastností výztuží v polymerních maticích. [30]

3.6.3 Využití

Nanocelulóza díky svým specifickým rozměrům a vlastnostem poskytuje mnohé možnosti využití pro výrobu speciálních materiálů v různých oblastech (obr. 10). [6] Po nanocelulóze je vysoká poptávka pro všestranné aplikace, jako je papírenství, kompozity, stavební materiály, barvy, lepidla, obaly, automobilový průmysl, letecký průmysl, energetika, zdravotnictví, farmacie, potravinářský průmysl, kosmetika i design. [31]

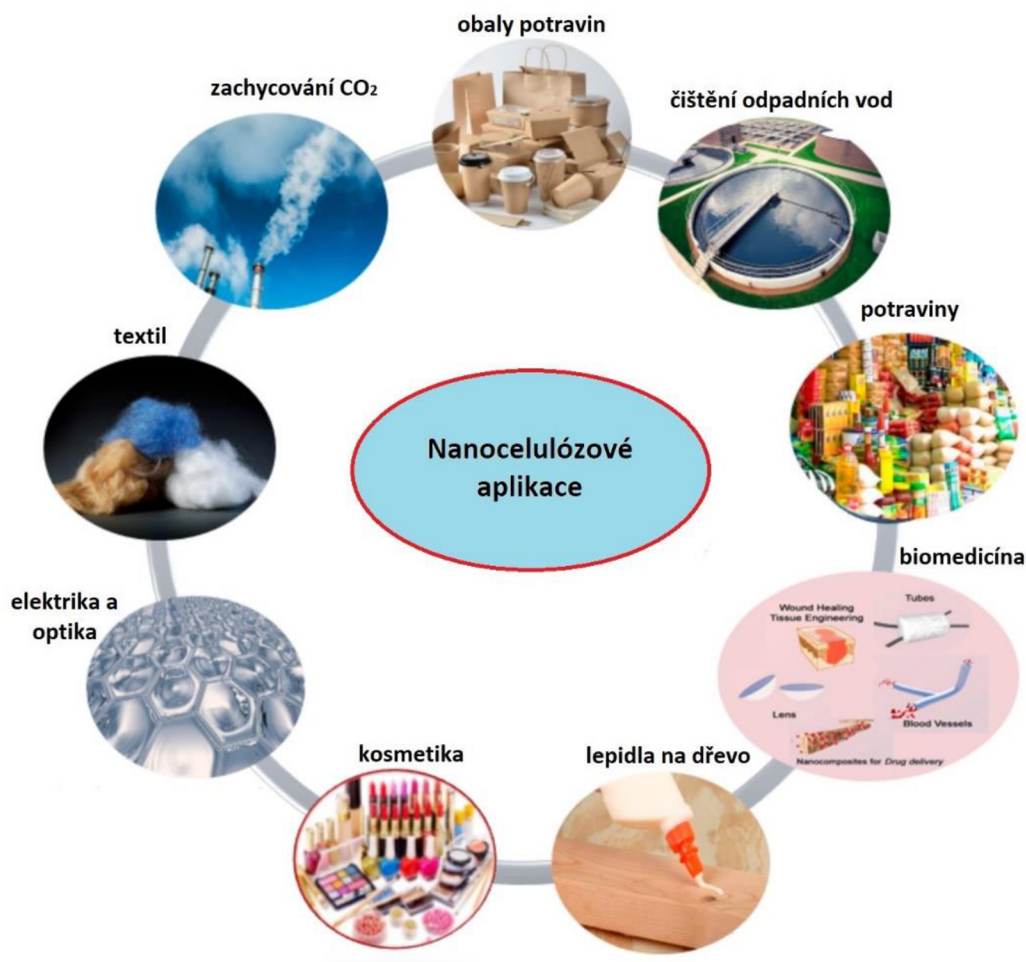
Nanocelulózu lze obecně použít jako zpevňující činidlo ke zvýšení mechanické pevnosti kompozitní struktury díky její vysoké tuhosti a pevnosti.

V aplikacích nakládání s odpadními vodami byla nanocelulóza upravena tak, aby se stala membránou filtrující vodu při úpravě vody pro vodní plochy. [32] Funkcionalizované nanocelulózové aerogely (chemicky modifikované nebo se začleněním anorganických částic do nanocelulózy), mohou být použity jako adsorbenty nebo složky membrán k selektivnímu zachycení CO₂. [33]

Péče o životní prostředí podpořila nahrazení konvenčních obalů materiály biologicky rozložitelnými s obnovitelnými složkami, čímž je zajištěna kvalita uchování, nejen potravin, a snížena tvorba odpadů. Tímto způsobem byly nahrazeny nanofibrily, kaolinit nebo grafen (běžné plnivo plastových polymerů) biomateriály a tedy i nanocelulózou. [33]

Hydrogely na bázi nanocelulózy jsou aplikovány na ošetření ran díky antimikrobiálním a netoxickým vlastnostem a jejich dodatečné schopnosti absorbovat toxiny, udržovat vlhkost povrchu kůže díky porézní struktuře hydrogelu, čímž urychlují hojení ran. Stejně tak kombinace nanocelulózy s vodou nebo biologickými tekutinami vede k tvorbě hydrogelů s vlastnostmi dosti podobnými lidským tkáním. Jsou tedy široce používány ve vědeckých oblastech, jako je tkáňové inženýrství a diagnostika in vitro. Začlenění nanocelulózy do systémů pro podávání léků by mohlo kontrolovat jak způsob uvolňování léků, tak interakce s cílovými molekulami, čímž by se zvýšila účinnost podávaných léků. [33]

Aby se dosáhlo materiálů s biotechnologickou citlivostí, může být nanocelulóza modifikována použitím jiných polymerních řetězců nebo i jiných nanočástic. Tyto procesy umožňují získat materiály se zajímavými vlastnostmi a funkcemi na jejich povrchu, zejména s elektrochemickými, elektrickými a optickými aplikacemi. [33]



Obr. 10 Hlavní oblasti využití nanocelulózy. [33]

3.7 Bioetanol

Proces výroby bioetanolu využívá především energii z obnovitelných zdrojů a do atmosféry tak není uvolňováno přebytečné množství CO₂, což dělá z bioetanolu zdroj šetrnější k životnímu prostředí. Bioetanol získaný z biomasy tak patří mezi paliva, která se nepodílí na tvorbě skleníkového efektu a nepřispívají k tvorbě kyselých dešťů, jelikož neobsahují síru. [6]

Hlavními vstupními surovinami při výrobě bioethanolu jsou materiály na bázi cukru a škrobu, např. pšenice, kukuřice a cukrová třtina. O udržitelnosti těchto vstupních surovin pro

výrobu bioetanolu 1. generace se však vedou značné debaty. Lignocelulózové materiály v odpadní formě představují nejschůdnější možnost výroby bioethanolu 2. generace. Přináší s sebou i environmentální výhody, zejména pokud jde o nakládání s odpady, oxid uhličitý, využití půdy a biologickou rozmanitost. Rostoucí poptávka po potravinách a potřeba uživit rostoucí světovou populaci by mohly způsobit, že konvenční zemědělské plodiny budou méně konkurenceschopné a nákladnější zdroje ve srovnání s lignocelulózovými materiály. Potenciální výnosy etanolu jsou 220–275 l/t pro měkké dřeviny s nízkou hustotou dřeva a rychlým růstem (borovice, cedr, smrk, jedle, sekvoje) a 280–285 l/t pro tvrdé dřeviny (vrba, dub, topol, osika). [34] Dosud vyvíjené se technologie a náročná logistika při pořizování odpadu však v současnosti představují překážky pro využití tohoto potenciálního zdroje. [35]

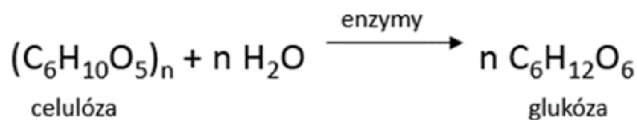
3.7.1 Výroba

Sacharidy jsou hlavními fermentovatelnými složkami ve vstupní surovině výroby bioethanolu obsažené především v celulóze a hemicelulózách – hlavních polysacharidech v lignocelulózové biomase. Obsah sacharidů v obnovitelných zdrojích se může výrazně lišit v závislosti na druhu biomasy.

Obecný postup výroby lignocelulózového bioethanolu (obr. 11) začíná mletím biomasy, aby se zmenšila velikost její částic. [34] Menší rozměry a vhodný tvar částic umožní lepší průnik vody a tepla, na druhé straně se s menšími částicemi hůře manipuluje, jsou více náchylné k degradaci během hydrolýzy a vyžadují větší náklady (energetické i finanční) na redukci velikosti původní suroviny. [6] Mletá biomasa se pak smíchá s vodou, aby se vytvořila tzv. kejda (kaše) s počátečním obsahem pevných látek mezi 10 a 15 %. [34]

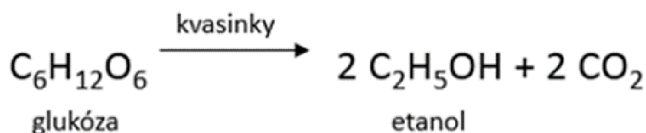
V praxi se používá několik metod pro přípravu lignocelulózových materiálů před enzymatickou hydrolýzou a fermentací. Metody předzpracování lze rozdělit na: fyzikální (např. mletí, pyrolýza, extruze, ultrazvuk), fyzikálně-chemické (např. horkovodní, parní exploze, exploze CO₂), chemické (např. kyselá a alkalická hydrolýza, oxidace, ozonolýza), biologické (např. bílá, hnědá a měkká hniloba). Předúprava primárně vede k snížení krystalinity celulózy a zvýšení vnitřní reakční plochy a pórovitosti biomasy pro účinnější hydrolýzu. [6]

Uvolněné molekuly celulózy a hemicelulózy se pak chemickou (kyselou) nebo enzymatickou cestou hydrolyzují na rozpustné cukry, které se nakonec během mikrobiální fermentace (kvasinkami nebo bakteriemi) přemění na ethanol podle rovnice:



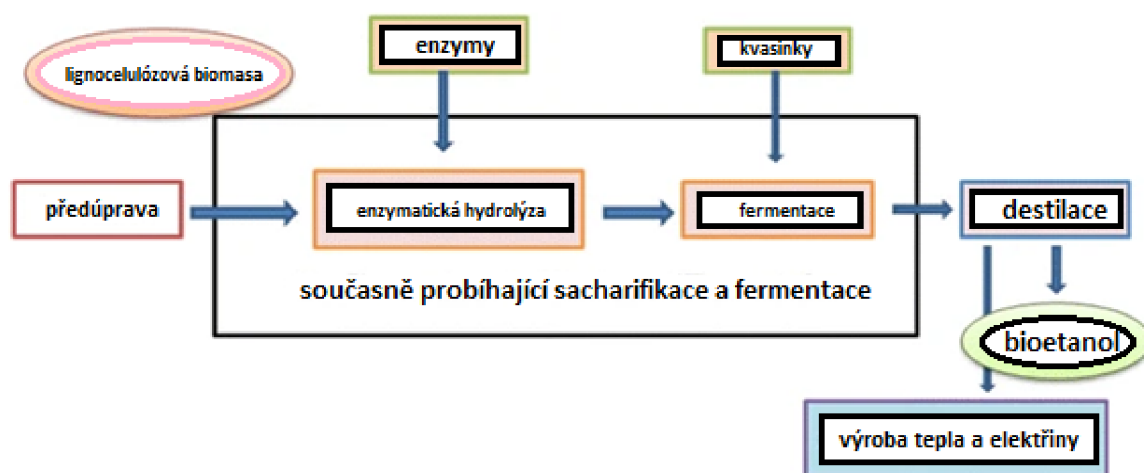
Kyselá hydrolýza předupravené biomasy se provádí nejčastěji zředěnou kyselinou (převážně H_2SO_4) za vysoké teploty ($230\text{ }^\circ\text{C}$ a $240\text{ }^\circ\text{C}$) a tlaku vyžadující krátkou reakční dobu, která se pohybuje v řádu sekund a minut. Enzymy mohou hydrolyzovat celulózu i hemicelulózu specificky tak, aby produkovaly rozpustné cukry při nízkých teplotách v rozmezí od $45\text{ }^\circ\text{C}$ do $50\text{ }^\circ\text{C}$. Ve srovnání s kyselou hydrolýzou je odbourávání cukrů a tvorba inhibitorů při enzymatické hydrolýze mnohem pomalejší. [34] Mezi zjištěné faktory, které ovlivňují hydrolýzu celulózy a hemicelulózy, patří porozita (přístupná povrchová plocha) odpadních materiálů, krystalinita celulózy, stupeň polymerizace celulózy a hemicelulózy a stupeň acetylace hemicelulózy. [36]

Následná fermentace je metabolický proces mikroorganismů, který přeměňuje rozpustné cukry na alkohol za doprovodu oxidu uhličitého podle reakčního schématu:



Tradiční kvasinky používané při fermentaci ethanolu mohou kvasit glukózu a fruktózu, ale ne pentózové cukry. Během ethanolové fermentace se zhruba 95 % rozpustných cukrů přeměňuje na ethanol a CO_2 , 1 % se přeměňuje na buněčnou hmotu kvasinek a 4 % na jiné rozpustné vedlejší produkty, jako např. glycerol. [34]

Posledním krokem výroby bioetanolu je jeho izolace z média destilací, příp. kombinací destilace a adsorpce. Destilací vzniká směs s obsahem cca 4 % vody a 96 % ethanolu. Zbytková voda se může odstranit např. molekulovými sítí. [6]



Obr. 11 Biologická přeměna lignocelulózové biomasy na bioethanol. [36]

3.7.2 Vlastnosti

Bioethanol je bezbarvá, těkavá, snadno zápalná a s vodou neomezeně mísitelná kapalina s charakteristickým alkoholovým zápachem. Vodné roztoky bioetanolu jsou hořlavé a hořlavost kapaliny se ztrácí až po vícenásobném zředěním vodou. [6]

I když 1 litr bioetanolu, stejně jako 1 litr benzínu, poskytuje 66 % energie, první z nich má vyšší oktanové číslo (106-110) než druhý (91-96), což zvyšuje výkon benzínu při smíchání s ethanolem. Vyšší oktanové číslo ethanolu také umožňuje jeho spalování při vyšším kompresním poměru s kratší dobou hoření. Kromě toho má ethanol vyšší entalpii u odpařování (1177 kJ/kg při 60 °C) než benzin (348 kJ/kg při 60°C) a vyšší laminární rychlost plamene. Vyšší teplo potřebné pro odpařování ethanolu oproti benzínu zajišťuje, že objemová účinnost směsi s ethanolem je vyšší než účinnost čistého benzínu. [34]

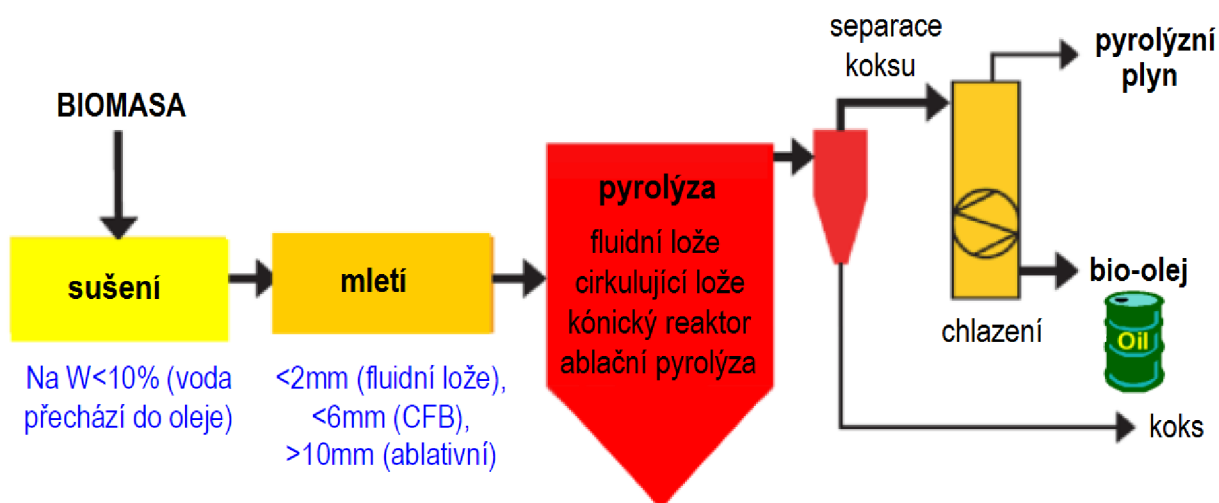
3.7.3 Použití

Bioethanol je ekologicky šetrné okysličené palivo, protože obsahuje 34,7 % kyslíku, zatímco v benzínu kyslík chybí. To má za následek asi o 15 % vyšší účinnost spalování ethanolu než u benzínu, čímž se snižují emise oxidů dusíku. Ve srovnání s benzinem obsahuje ethanol zanedbatelné množství síry a mísení těchto dvou paliv pomáhá snižovat obsah síry v palivu a také emise oxidů síry, které jsou karcinogenní a mohou přispívat k výskytu kyselých dešťů. Bioethanol je navíc bezpečnější náhražkou methyl-tercetyl etheru (MTBE), který se běžně

používá jako oktanový zesilovač benzínu a přidává se k němu z důvodu jeho čistého spalování, aby bylo možné snížit produkci oxidu uhelnatého (CO) a oxidu uhličitého (CO₂). Bylo hlášeno, že MTBE proniká do podzemních vod, které kontaminují pitnou vodu a způsobují vážné škodlivé účinky na zdraví. [34]

3.8 Bio-olej

Bio-olej, jakožto cenné biopalivo, se vyrábí zkapalňováním biomasy. Jedná se o termochemickou přeměnu biomasy v kapalně fázi při nízkých teplotách (250–350 °C) a vysokých tlacích (10–20 MPa), obvykle s vysokým parciálním tlakem vodíku a katalyzátoru, aby se zvýšila rychlost reakce a/nebo zlepšila selektivita procesu. Výtěžnost biooleje je až 70 %. [37] Schéma katalyzované pyrolýzní konverze biomasy je uvedeno na obr. 12.



Obr. 12 Technologické schéma rychlé pyrolýzy biomasy za vzniku bio-oleje a pyrolýzního plynu. [6]

3.8.1 Výroba

Slibnou výrobní technologií, která je rozdělena do dvou fází, je nepřímé zkapalňování. První fází je termochemický zplyňovací proces. V tomto procesu vzniká syntézní plyn poté, co surovina reaguje se vzduchem nebo párou. V syntézním plynu jsou primárními látkami CO, CO₂, H₂ a H₂O. Druhou fází je osvědčený Fischer-Tropschovo (F-T) proces. [37]

V případě přímého zkapalňování biomasy jsou hlavními technologiemi hydrolytické kvašení a termodynamické zkapalňování. Makromolekulové sloučeniny vstupních lignocelulóзовých surovin se rozkládají na menší fragmenty za přítomnosti vhodného katalyzátoru. Zároveň se tyto fragmenty, které jsou nestabilní a reaktivní, přeměňují na olejnaté sloučeniny s příslušnou molekulovou hmotností. Výtěžnost zkapalnění se zvyšuje se zvyšující se reakční teplotou. [38]

Termodynamické zkapalňování lze dále rozdělit na hydrotermální zkapalňování a rychlou pyrolýzu. [37]

Hydrotermální zkapalňování je proces přeměny biomasy na organický produktový olej. Vstupní surovina se upravuje v kapalně vodě při teplotách v rozmezí 300 - 360 °C. Tlak je 10–18 MPa a doba setrvání 5–20 min. Z biomasy se odstraňuje kyslík, zejména jako oxid uhličitý (CO₂). Výsledkem je produkt označený jako „biosurový“ olej, s obsahem kyslíku nižším než 10–18 %. Proces je velmi vhodný pro přeměnu suroviny z mokré biomasy. Ta je obecně levná a dostupná a lze ji získat v podobě zbytků ze zemědělství, lesnictví, potravinářského průmyslu atd. Zájem o zkapalňování je však nízký, protože reaktory a systémy dávkování paliva jsou složitější a dražší než u procesů pyrolýzy. [38]

Průběh procesu rychlé pyrolýzy je dán rychlým přívodem tepla do suroviny, udržováním potřebné teploty v pyrolýzním reaktoru (cca 450 °C až 600 °C) a krátkou dobou pobytu suroviny v reakční zóně (maximálně do 2 sekund). Produktem jsou pak zejména páry a aerosoly, v menší míře pak plyn a tuhé částice. Produkty tohoto procesu se musí ihned rychle ochladit, čímž zkondenzují a vznikne velký podíl tmavohnědé kapaliny o výhřevnosti 16–19 MJ/kg.

3.8.2 Vlastnosti

Bio-olej, alternativně nazýván pyrolýzní benzín či pyrolýzní olej, je tmavě hnědá kapalina s ostrým charakteristickým zápachem. Je to komplexní směs organických sloučenin, obsahující vodu a mnoho derivátů kyslíkatých organických sloučenin, např. kyseliny, alkoholy a fenoly, karbonylové sloučeniny, ethery, estery, cukry, furany a také deriváty dusíkatých sloučenin. Molární hmotnost těchto sloučenin je v širokém intervalu, od 18 g·mol⁻¹ u vody až po 5000 g·mol⁻¹ u pyrolytického ligninu. Průměrná molární hmotnost pyrolýzního oleje se pohybuje v intervalu 370-1000 g·mol⁻¹. Přestože pyrolýzní olej obsahuje velké množství organických sloučenin, většina z nich se vyskytuje v nízkých koncentracích. Složení pyrolýzního oleje se

výrazně liší od paliv na ropné bázi. [42] Tuto kapalinu, tedy bio-olej, lze snadno skladovat a přepravovat a po další úpravě může sloužit jako kvalitní kapalné palivo. [40]

3.8.3 Využití

Modernizovaný bio-olej se vyznačuje vyšší kvalitou a může být využit v různých odvětvích. Je znám jako náhrada těžkých topných olejů pro pohon statických přístrojů včetně kotlů, pecí, motorů a elektrických generátorů. Bioolej se používá také jako kotlové palivo při výrobě vanilinu, zasklívacích tmelů, kapalného kouře a také v některých stavebních odvětvích. Destilace biooleje při teplotě 240–280 °C navíc umožňuje získat zlomek dřevného dehtového oleje, který lze použít jako antioxidační přísadu v lehkých motorových palivech. Další slibnou aplikací biooleje je nahrazení fenolu a polyolů při výrobě fenol-formaldehydových pryskyřic a polyuretanu. Polymery na bázi bio-oleje mají přijatelné vlastnosti a zároveň vykazují výrazné snížení nákladů a toxicity. [40] Bio-olej představuje potenciální vstupní surovinu pro syntézu cenných chemikálií. Například použití integrovaného katalytického přístupu kombinujícího hydrotermální úpravu se zeolitovou katalýzou umožňuje přeměnu biooleje na chemikálie s vysokým výnosem, včetně monohydrických alkoholů a C₂-C₆ diolů, jakož i aromatických uhlovodíků C₆-C₈ a olefinů C₂-C₄ s celkovým výnosem uhlíku přes 60 %. Kromě toho lze bioolej použít k výrobě takových sloučenin, jako je guajakol, siringol a pyrokatechol. Vzhledem k vysoké koncentraci karbonylových skupin v biooleji vytváří přidání amoniaku nebo karbamidu směs různých imidových a amidových sloučenin s obsahem dusíku až 10 %. Takový produkt představuje účinné biologicky rozložitelné hnojivo s pomalým uvolňováním dusíku a také užitečnou změnu půdy v důsledku přítomnosti huminové látky (ligninu). Bio-olej lze také použít jako přísadu do těžkých olejů bohatých na asfalteny, pryskyřice a další sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností, aby se snížila jejich viskozita a usnadnila rafinace. Bio-olej se používá jako pojivo při výrobě granulovaného aktivního uhlí a průmyslových briket, jako změkčovadlo dřevného dehtu v gumárenském průmyslu a jako komplexní přísada do materiálů pro stavbu silnic. [41]

3.9 Energetický a syntézní plyn

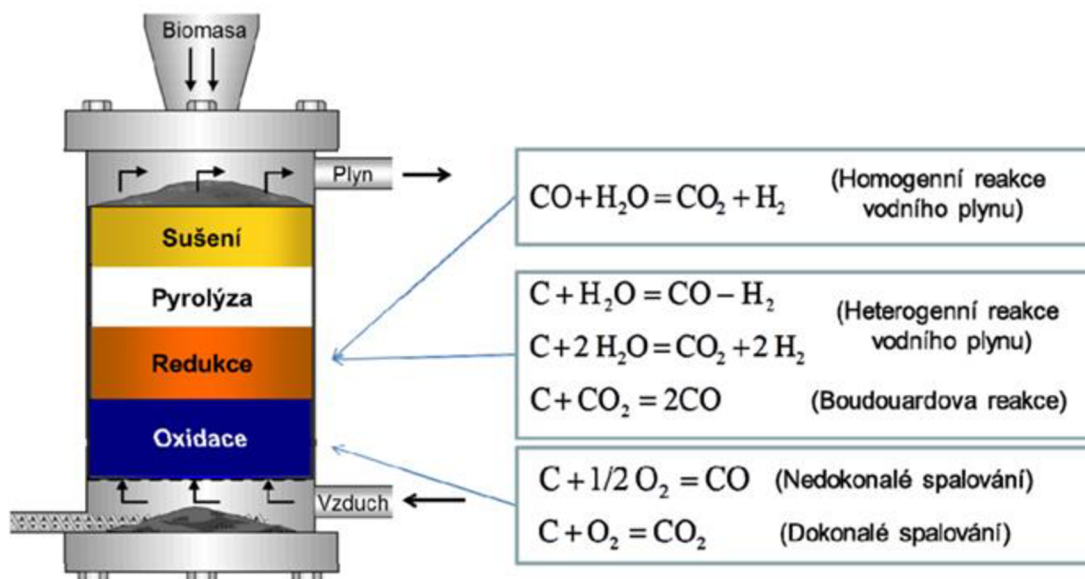
Zplyňování je termochemická přeměna, kterou lze definovat jako proces konverze tuhých nebo kapalných paliv na uhlíkovém základě na plyn s podstechiometrickým množstvím kyslíku. Příkladem je přeměna dřevní štěpky do hořlavého výhřevného plynu známého pod

názvem „syngas“. Zplyňování probíhá v uzavřeném prostoru kotle za omezeného přístupu vzduchu v teplotním rozsahu 700 až 1200 °C. Pokud je jako okysličovadlo použit vzdušný kyslík, má vzniklý surový plyn nízkou výhřevnost (4 až 6 MJ/m³), obsahuje cca 18–20 % CO, 18–20 % H₂, 2–3 % CH₄ a zbývající podíl tvoří CO₂, N₂, dehty, fenoly a tuhé částice. Technologie zplyňování byla poměrně rozšířená v Evropě za 2. světové války v dopravě, kdy byl nedostatek paliv na bázi ropy. Tento plyn se také dále katalyticky zpracovával na metanol. Výhodou zplyňování oproti přímému spalování je lepší využitelnost technologie pro výrobu elektrické energie s větší účinností a nižšími emisemi. [6]

3.9.1 Výroba

Proces se skládá z několika základních pochodů: sušení, pyrolýza, redukce a oxidace. Tyto jednotlivé dílčí procesy mohou probíhat buďto postupně – v sesuvných generátorech, či souběžně – ve fluidních a hořákových generátorech. Teplo je do procesu dodáváno přímo tj. částečným spalováním biomasy v reaktoru (jedná se o tzv. autotermní zplyňování), anebo nepřímou – přísunem tepla zvenku, tzv. alotermní zplyňování. [43]

V sesuvných protiproudých generátorech (obr. 13) se proces zplyňování rozděluje do čtyř pásem: sušící, pyrolýzní, redukční a oxidační. V nejnižší, popelové zóně reaktoru dochází k předehřátí zplyňovacího média, které v případě protiproudého zplyňovacího generátoru musí obsahovat volný O₂. První reakční zónou je pásmo oxidační, kde probíhá oxidace uhlíku. Spalovací reakce má silně exotermní zabarvení a je velmi rychlá, z čehož vyplývá, že je hlavním donorem tepla do procesu. V tzv. hlavní redukční zóně probíhají zejména heterogenní reakce vodního plynu a Boudouardova reakce, které mají povahu endotermní. Výsledné zabarvení procesu je autotermní. Ve vedlejší redukční zóně má dominantní význam homogenní reakce vodního plynu, která má mírně exotermní charakter. V karbonizační pyrolýzní zóně dochází k uvolnění prchavé hořlaviny paliva a k rozkladu organické hmoty paliva na výševroucí organické látky. Výševroucí organické látky jsou dále rozkládány na níževroucí sloučeniny jak termicky, tak pomocí reakce parního a suchého reformingu. V sušícím pásmu dochází k odtěkání veškeré vody a nejprchavějších podílů hořlaviny. [43]



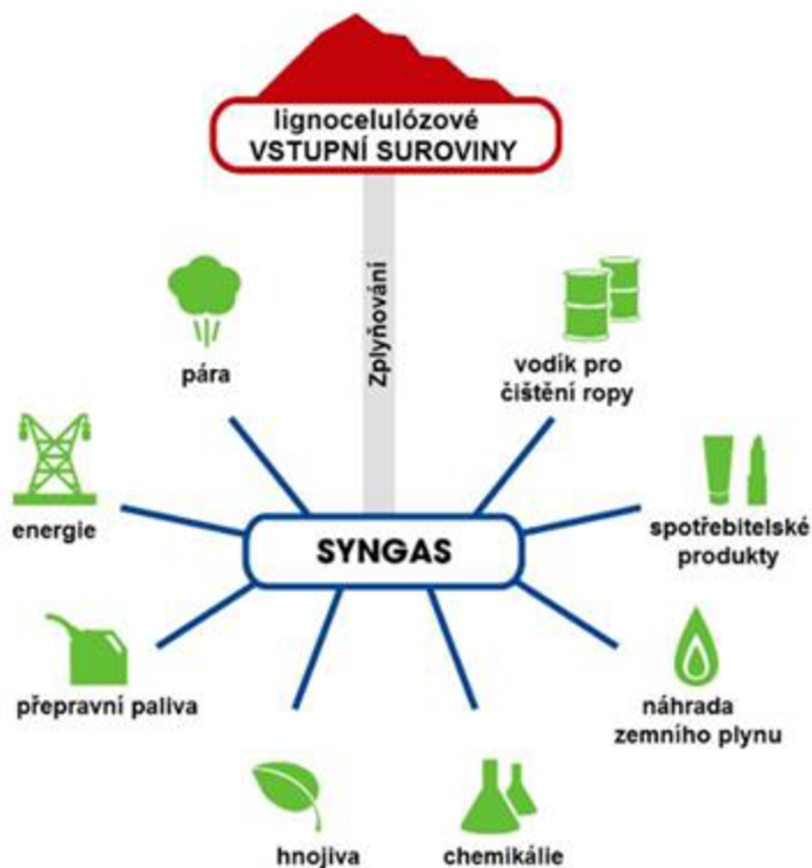
Obr. 13 Sesuvný protiproudý generátor pro výrobu pyrolýzního plynu. [43]

3.9.2 Vlastnosti

Produkovaný generátorový plyn má variabilní vlastnosti zejména v závislosti na použitém zařízení a zplyňovacím médiu. [43] Složení plynu nelze generalizovat, protože je závislé na fyzikálně-chemických vlastnostech tuhého paliva, na typu zplyňovacího reaktoru a na provozních podmínkách generátoru. Generovaný plyn obecně obsahuje výhřevné složky (CO , H_2 , CH_4), doprovodné složky (CO_2 , N_2 , H_2O), vodní páru a v případě použití vzduchu i acetylen, ethen a ethan. Plyn zároveň obsahuje nežádoucí složky typu pevných částic, vyšších uhlovodíků (benzenu, dehtu, toluenu, xylenu), sloučenin síry, dusíku, chloru, fluoru a alkalických kovů. Proto je nutné takto vzniklý plyn pro další využití přechistit. Obecně lze říci, že čím je teplota zplyňování nižší, tím je proces logicky levnější, ale naopak se zvyšující se teplotou vzrůstá kvalita plynu, roste obsah H_2 , snižuje se obsah dehtů v plynu, klesá obsah CO_2 , obsah CH_4 je konstantní či klesá. Oxid uhelnatý může s rostoucí teplotou klesat, stoupat či zůstat konstantní. Jeho chování závisí na aktuálních reakčních podmínkách. [44]

3.9.3 Využití

Produkovaný plyn nachází uplatnění především jako energetický plyn a syntézní plyn. Na obrázku 14 je schéma možného využití plynu vzniklého při zplyňování k výrobě dalších produktů. [6]



Obr. 14 Schéma využití plynu ze zplyňování biomasy pro výrobu dalších produktů. [6]

Energetický plyn je využíván jak k topným účelům (může nahradit zemní plyn), tak pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie.

Syntézní plyn pak slouží zejména jako meziproduct při transformaci pevných paliv a odpadů na chemické komodity. Kromě alternativních paliv (benzinu, nafty) mohou být ze syntézního plynu získány i různé další chemikálie, např. methanol, kyselina octová, amoniak, vodík, dimethylether, methyl-terc-butylether a mnohé další. Kromě toho nachází uplatnění také v metalurgii, kde slouží pro přípravu redukčních plynů a ochranných atmosfér. [6] Syntézní plyn pro produkci plyných a kapalných paliv by měl obsahovat co nejméně nežádoucích složek, které by mohly způsobovat deaktivaci jakýchkoliv katalyzátorů v technologickém procesu. Taktéž by měl být zaručen ideální vzájemný poměr jednotlivých složek plynu H_2/CO a tlak vhodný pro danou technologii. [43]

Významným vedlejším produktem zplyňování je i biochar, kterému bude věnována následující samostatná kapitola 3.10 a experimentální část této bakalářské práce.

3.10 Biochar

Biochar je tuhý zbytek vyrobený zplyňováním biomasy. V současné době je označován za derivát s přidanou hodnotou, protože je považován za levný a ekologicky udržitelný materiál, který může být použit v několika environmentálních a technologických aplikacích, včetně zpracování organických i anorganických znečišťujících látek ve vodě a půdě. Kromě toho lze biochar použít při výrobě bionafty. [46]

Jedná se o heterogenní materiál, jehož vlastnosti jsou ovlivněny technologií zplyňování, provozními podmínkami a složením vstupní suroviny. Hmotnostní výtěžnost biocharu v režimech zplyňování biomasy je obvykle 10 %. [46] Doba setrvání pevných složek v reaktoru za různých podmínek pyrolýzy může mít také velký vliv na relativní podíl koncového produktu pyrolýzy. Tabulka 1 uvádí, že různé podmínky pyrolýzy vedou k různým podílům každého koncového produktu (kapaliny, plynu nebo biocharu). [39]

Tab. 1 Průměrné výtěžky biocharu po pyrolýze vznikající v důsledku různých teplot a dob setrvání v reaktoru. [39]

Způsob provádění pyrolýzy	Podmínky	Průměrný výtěžek biocharu (%)
Rychlá pyrolýza	Střední teplota (500 °C), krátká doba setrvání horkých par (1 s)	12 %
Střední pyrolýza	Střední teplota (500 °C), střední doba setrvání horkých par (10-20 s)	20 %
Pomalá pyrolýza (karbonizace)	Nízká teplota (400 °C), velmi dlouhá doba setrvání pevných látek	35 %
Zplyňování	Vysoká teplota (800 °C), dlouhá doba setrvání par	10 %

Tzn., že specifické podmínky pyrolýzy mohou být přizpůsobeny každému požadovanému výsledku. Pokud však jde o použití biocharu pro vylepšení půdy a pro zmírnění změny klimatu, je zřejmé, že by byla nejvhodnější pomalá pyrolýza z důvodu vyššího výnosu biocharu. [46] Tepelné ošetření vede k odstranění těkavých látek a organických látek z odpadní biomasy, což vede k tvorbě pórů širokého rozsahu o velikosti tzv. mikropórů (<2 nm), mesopórů (2–100 nm) a makropórů (>100 nm). [47]

3.10.1 Výroba

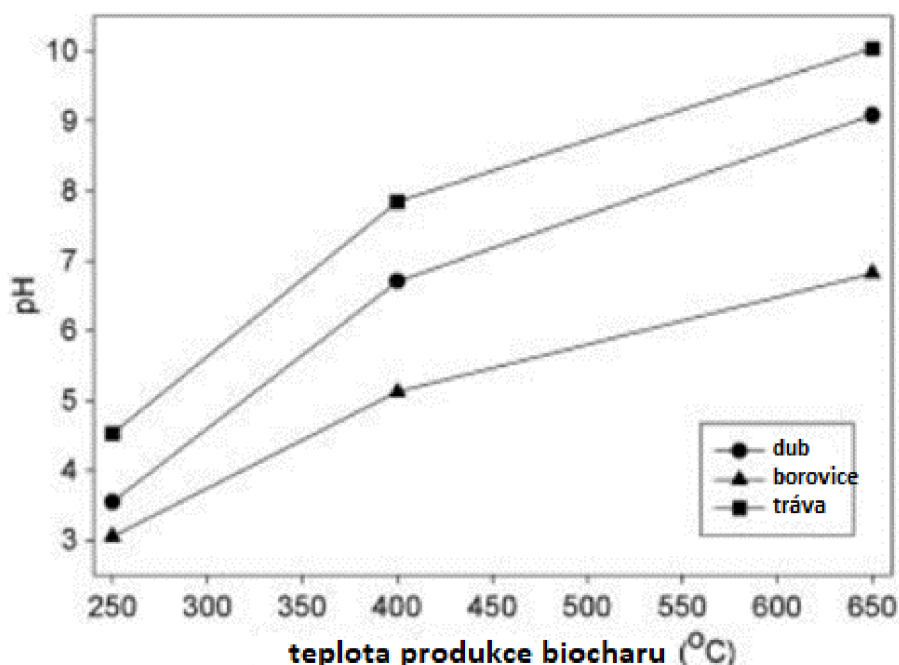
Po tisíciletí se biouhel neboli biochar získával exotermním procesem tzv. zplyňování, tedy částečného spalování biomasy za omezeného přístupu vzduchu. Vyrábí se takto dřevěné uhlí z kusového dřeva v milířích, ale i biouhel jako hnojivo z hromady suché biomasy, která se poté, co přestane hořet plamenem, uhasí například překrytím hlínou. Nevýhodou tohoto způsobu výroby je nízká účinnost – zbytečně mnoho materiálu se spálí na popel a plyny unikají nevyužitý a znečišťují ovzduší jedovatými látkami. [48]

Technicky náročnější, ale efektivnější a k ovzduší šetrnější metodou výroby biohlu je pyrolýza (viz kap. 3.8.1 Výroba biooleje a 3.9.1 Výroba pyrolýzního plynu). Jde o přímý tepelný rozklad naštěpkované biomasy za nepřítomnosti kyslíku (zabraňující spalování), při kterém vzniká směs pevných látek (vlastní biochar), kapalných (kondenzát) a plyných produktů (směs hořlavých plynů). Největší vliv na kvalitu biocharu má kromě samotného zařízení teplota v pyrolýzní zóně generátoru, rychlost ohřevu vstupního materiálu, čas zdržení v aktivní zóně reaktoru a typ použité biomasy. S rostoucí teplotou pyrolýzy se snižuje výtěžek (produkce). Schopnost zadržování vody a živin v půdě se zvětšuje do kritické teploty pyrolýzy v závislosti na typu zařízení. Zvyšování teploty pyrolýzy má též silný vliv na rozklad a těkavost organických látek vzniklých procesem pyrolýzy a organických látek přítomných v biomase. Prodlužování doby zdržení biomasy/biocharu v pyrolýzní, případně sekundární redukční zóně reaktoru a pomalá rychlost ohřevu biomasy má celkově pozitivní vliv na kvalitu biocharu. Zařízení pro výrobu biocharu pyrolýzou jsou obvykle navržena tak, aby vyráběla biochar a teplo, případně i elektřinu a pyrolýzní olej. Produkce tepla převyšuje potřebu tepla pro vysušení mokré biomasy na velmi nízký obsah vlhkosti (pod 10 hm. %). [49, 50]

3.10.2 Vlastnosti

Podle toho, jaká teplota je při pyrolýze použita, rozdělujeme biochar na nízko, středně a vysokoteplotní. Nízko-teplotní biochar je vyráběn při teplotách do 400 °C. Vyznačuje se malou stálostí v půdě, nízkým povrchem, vysokou kationtovou výměnnou kapacitou, nižší hodnotou pH, vyšším výtěžkem a silnou hydrofobicitou. Ta je způsobena vysokým podílem alifatických funkčních skupin. Póry bývají zaneseny primárními dehty. Dehty tvoří tzv. dostupný (rozpuštěný) uhlík, který podporuje růst mikroorganismů. Vysoko-teplotní biochar je vyráběn při teplotách nad 600 °C. Má dlouhodobou stálost v půdě, velký specifický povrch s otevřenými póry, vyšší hodnoty pH a nižší hydrofobicitu. Na jeho povrchu se vyskytuje méně funkčních skupin. [50]

Bylo prokázáno, že hodnoty pH biocharu se značně liší v závislosti na povaze vstupní suroviny a teplotě při pyrolýze (obr. 15). Biochar s neutrální až bazickou hodnotou pH může být použit k tlumení nadměrné kyselosti půdy. [49]



Obr. 15 Závislost hodnot pH biocharu na pyrolýzní teplotě. [50]

Nejen podmínky pyrolýzy, ale i organické a anorganické složení vstupní biomasy ovlivňují vlastnosti konečného produktu biocharu. Například biochary vyráběné z odpadního papíru a výrobků z lepenky mohou obsahovat vyšší koncentrace popela než dřevní vstupní suroviny v důsledku chemických aditiv používaných ve výrobním procesu. [49]

Složení biocharu je obecně vysoce heterogenní, obsahuje jak stabilní, tak labilní složky. Za hlavní složky biocharu jsou považovány: uhlík (50–90 hm. %), těkavé látky (0–40 hm. %), minerální látky – popel (0,5–5 hm. %) a vlhkost (1–15 hm. %). Tabulka 2 shrnuje rozmezí celkového elementární složení (C, N, C : N, P, K, dostupný fosfor *Pa*, minerální dusík) a hodnoty pH biocharů z řady odlišných vstupních surovin (dřevo, zelený odpad, rostlinné zbytky, zbytky plodin, kaly z čistíren odpadních vod, podestýlka, skořápky ořechů) za podmínek pyrolýzy (350–500 °C) použitých v různých studiích. Poměr C : N (uhlík k dusíku) se ve vzorcích biocharů značně liší (7–500), což má vliv na zadržování živin v půdě. Tento poměr se běžně používá jako indikátor schopnosti organických substrátů uvolňovat anorganický N při zapracování do půdy. [39]

Tab. 2 Souhrn celkového elementární složení a rozmezí hodnot pH biocharů vyrobených z různých zdrojů při pyrolýzních teplotách 350–500 °C. [39]

Hodnoty	pH	C (g/kg)	N (g/kg)	N ($NO_3^- + NH_4^+$) (mg/kg)	P (g/kg)	C: N	Pa (g/kg)	K (g/kg)
Od	6,2	172	1,7	0,0	0,2	7	0,015	1,0
Do	9,6	905	78,2	2,0	73,0	500	11,6	58
Střední hodnota	8,1	543	22,3	-	23,7	61	-	24,3

3.10.3 Využití

Znečištění půd a ovzduší lidskou činností je jedním z nejvýznamnějších environmentálních problémů současného světa. Biochar je nyní uznáván jako technologie odstraňování CO_2 , protože výroba biocharu a jeho mísení s půdou je účinným řešením pro sekvestraci atmosférického CO_2 . Sorpční vlastnosti biocharu, vysoká povrchová plocha a kapacity iontové výměny podnítily zájem o využití biocharu pro sanaci kontaminovaných půd organickými (např. polycyklickými aromatickými uhlovodíky-PAH) a/nebo anorganickými sloučeninami (např. kovy). Účinnost biocharu pro sanaci půdy závisí na jeho vlastnostech, které závisejí na vstupní surovině biomasy a výrobních podmínkách (např. teplotě). U hydrofobních organických sloučenin, jako je PAH, se sorpce na biochar zlepšuje s vyšší teplotou pyrolýzy, protože povrch biocharu se zvětšuje a stává se více aromatickým a hydrofobním. Sorpce anorganických sloučenin je složitější a závislá na vlastnostech půdy a na chemickém povrchu biocharu. Dobré výsledky sorpce těžkých kovů byly zjištěny u prvků jako Cd, Cu, Pb, Zn, které existují jako kladně nabitě ionty ve vodě obsažené v půdních pórech. Použití biocharu pro sanaci půdy (obr. 16) proto vyžaduje individuální posouzení, protože může dojít ke kompromisům, zejména v případě půd s více kontaminujícími látkami. [51]

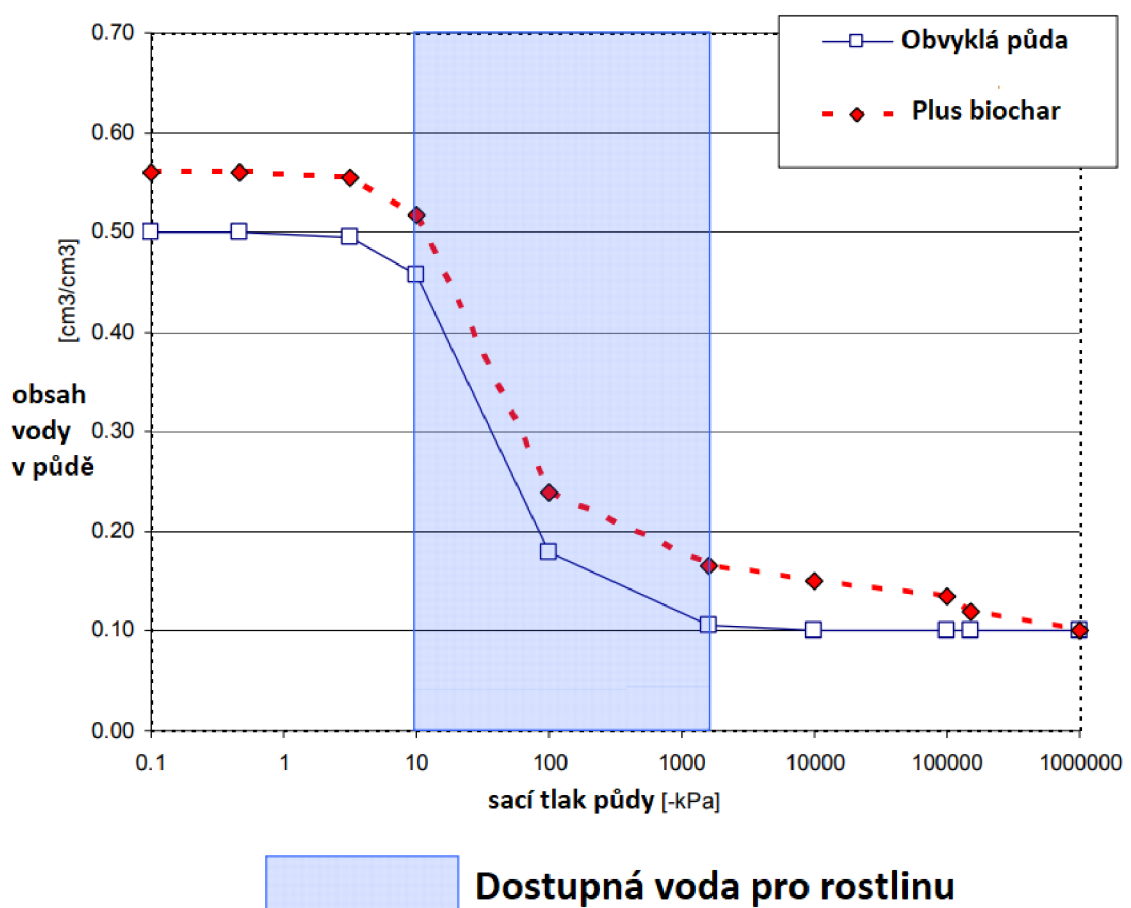


Obr. 16 Využití kontaminované půdy a biocharu k opětovnému použití půdy [51]

Při správném použití může mít ovšem biochar velmi pozitivní účinky na půdní vlastnosti. Z důvodu jeho nižší objemové hustoty oproti minerálním půdám může jeho aplikace snížit celkovou objemovou hustotu půdy. (Pokud se $100 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ biocharu s objemovou hustotou $0,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ aplikuje na horních 20 cm půdy s objemovou hustotou $1,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a částice biocharu nezaplňují stávající prostor pórů půdy, pak se povrch půdy v tomto poli zvýší o cca. 2,5 cm při celkovém snížení objemové hustoty o $0,1\text{--}1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.) Pokud má však vybraný biochar nízkou mechanickou pevnost a relativně rychle se rozpadá na malé částice, které zaplní stávající prostory pórů v půdě, pak se může objemová hustota půdy i zvýšit. Nižší objemová hustota vede k uvolňování živin a nižšímu ztuhnutí půdy v důsledku lepšího hospodaření s půdou (což může vést k lepší klíčivosti semen a úspoře nákladů na obdělávání půdy a pěstování). Aplikace biocharu do půdy sama o sobě může zlepšit retenci živin přímo, ale uvolňování živin je většinou velmi malé (s výjimkou některých biocharů bohatých na popel). [39]

Dalším faktorem, který přispívá k dlouhodobým příznivým účinkům aplikace biocharu do půdy, je potenciální vyplnění půdních pórů rozpadlým biouhlikatým materiálem a vliv dřevního uhlí na procento dostupné vlhkosti v půdách s různou strukturou. V písčité půdě přídavek dřevěného uhlí zvýšil vlhkost o 18 % po přidání 45 % biocharu zatímco v jílovité půdě nebyly pozorovány žádné změny a dostupná půdní vlhkost se snižovala s přibývajícím přídavkem biocharu. To bylo přisuzováno hydrofobitě dřevěného uhlí, i když dalším faktorem

mohlo být jednoduše to, že biochar nahrazoval jíl s vyšší schopností zadržovat vodu. Vysoká plocha biocharu tak může vést k zvýšené retenci vody, i když se zdá, že účinek závisí na počáteční struktuře půdy. Proto lze zlepšení retence půdní vody dřevěným uhlím očekávat pouze v půdách s hrubou strukturou nebo v půdách s velkým množstvím makropórů. V písčitéch půdách dodatečný objem vody a rozpustných živin uložených v mikropórech biocharu mohou být k dispozici ve chvíli, kdy půda vysychá. To může vést ke zvýšení dostupnosti vody rostlinám během období sucha. Pokud se zvýší kapacita půdy pro zadržování vody, může to hypoteticky snížit frekvenci zavlažování nebo objem zavlažování. Nicméně potenciální náchylnost rozpadlých biocharových částic k ucpání půdy může mít za následek zvýšený odtok a nižší míru infiltrace. Typické znázornění křivky zadržování půdní vody podle van Genuchtena (1980) a hypotetický efekt přidání biocharu do této půdy znázorňuje graf na obr. 17. Sací tlak půdy vyjadřuje sílu, kterou musí rostliny překonávat, aby získaly z půdy vodu, a sílu, která určuje distribuci půdní vlhkosti a transport roztoků půdou. [39]



Obr. 17 Křivka zadržování půdní vody v půdě bez a s obsahem biocharu podle van Genuchtena (1980). [39]

Jako další využití biocharu můžeme uvést aditiva pro výrobu kompostu, krmné suroviny, podestýlku pod zvířata a katalyzátor pro výrobu bioplynu. [51]

Důvodem přidavku biocharu k biologicky rozložitelnému odpadu pro výrobu kompostu je zkrácení doby kompostování, snížení zápachu, zvýšení zachytu nutričních prvků v kompostu a zvýšení hodnoty pH kompostu.

Přídavek biocharu do krmiva hospodářských zvířat má pozitivní (v některých případech pouze neutrální) účinky na zvýšení příjmu krmiva, zvýšení hmotnosti zvířat, zvýšení účinnosti krmiv, zvýšení produkce a kvality vajec u drůbeže, posílení imunitního systému zvířat, zlepšení kvality masa a mléka, snížení zápachu, snížení veterinárních nákladů, snížení úmrtnosti, stabilizace poporodního stavu u dobytka a celkové zlepšení zdraví a vzhledu.

Biochar je jako porézní materiál schopen nasáknout velké množství vody a s ním i další látky. Pokud se přidá do podestýlky, snižuje její vlhkost a obsah amoniaku. Právě voda a amoniak jsou jedny z příčin zánětu kopyt/pařátů u hospodářských zvířat. Biochar tedy nejen předchází vzniku těchto nemocí, ale i napomáhá léčit již postižená zvířata. Použití biocharu také umožňuje snížit množství vápna ve stelivu, čímž se sníží hodnota pH a emise amoniaku. U drůbeže mohou tyto nemoci a záněty způsobovat úbytek hmotnosti, kanibalismus, sníženou kvalitu masa, a dokonce smrt zvířat.

Přidání biocharu do vstupní směsné suroviny pro výrobu bioplynu může zvýšit výtěžek metanu, pokud se dodrží doporučené provozní podmínky. [50]

4 Experimentální část

V rámci experimentální práce byla stanovena sorpční a desorpční izoterma včetně hysterezní smyčky vybraného druhu biocharu dodaného firmou ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o a zároveň bylo vypočteno množství vody zadržované vzorkem při desorpci v intervalu měřených relativních vlhkostí vzduchu oproti původnímu stavu. Tyto vlastnosti jsou pro biochar charakteristické a významně ovlivňující jeho další zpracování a aplikace.

4.1 Metodika

4.1.1 Materiál

Vzorek biocharu s frakcí pod 0,25 mm byl poskytnut firmou ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o. (elektrárna na biomasu). Biochar je pevný materiál, který byl získán termochemickou přeměnou biomasy v prostředí s omezeným obsahem kyslíku. Proces výroby biocharu byl shodný jako u tradičních, respektive jednodušších technologií podobných výrobě dřevěného uhlí, což je možná nejstarší průmyslová technologie, která byla lidstvem vyvinuta. Pro přípravu biocharu lze využít zařízení konstruované pro výrobu uhlíkatého materiálu procesem karbonizace, pyrolýzy, termolýzy, torefakce, zplyňování či parciální oxidace. V případě našeho vzorku byla použita pyrolýza. Na kvalitu biocharu jsou kladeny minimální požadavky. Námí použitý biochar je charakterizován vlastnostmi, resp. složením, uvedenými v Tabulce 3.

Tab. 3 Vlastnosti vzorku biocharu z firmy ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o.

Vlastnost	Obsažené množství
H/C	< 0,7
H/C _{org}	< 0,7
C ^d	> 50 hm. %
O/C _{org}	< 0,4
O/C	< 0,4
∑12 PAH	< 20 mg/kg
∑16 PAH	< 20 mg/kg

Pozn. PAH – polycyklické aromatické uhlovodíky typické pro biochar

4.1.2 Příprava vzorků

Do předem zvážených Petriho misek byl navážen cca 1 g vzorku biocharu (obr. 18). Takto připravený vzorek byl vysušen v laboratorní sušárně Memmert při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti pro dosažení 0% vlhkosti (v tomto případě 4 hodiny). Po určení hmotnosti absolutně suchého vzorku v Petriho misce zvážením na analytických vahách na čtyři desetinná místa byl vzorek podroben analýze sorpce a desorpce. V rámci této experimentální práce byl hodnocen jeden druh biocharu na deseti vzorcích.



Obr. 18 Navážené vzorky analyzovaného biocharu v Petriho miskách.



Obr. 19 Stanovení 0% vlhkosti vzorků biocharu v sušárně Memmert.

4.1.3 Stanovení sorpce a desorpce

Teorie sorpce se snaží popsat a vysvětlit fenomén sorpce (adsorpce, desorpce) u biocharu a vychází přitom z různých modelů sorpce vyjadřujících tvar sorpční izotermy, z kterého lze usuzovat na mechanismus a fáze sorpce. Vystavíme-li absolutně suchý biochar působení prostředí o konstantní teplotě a vzduchu nasycenému vodními parami, začne biochar poutat vodu procesem zvaným adsorpce, obrácený děj se nazývá desorpce.

Závislost rovnovážné vlhkosti biocharu (RVB) na relativní vzdušné vlhkosti při konstantní teplotě nazýváme sorpční izotermou. Sorpční izotermy popisují adsorpci vody vázané v materiálu a předpokládají, že rovnovážná vlhkost materiálu odpovídá jednoznačně relativní vlhkosti a teplotě vzduchu. Ve skutečnosti se ale rovnovážná vlhkost přírodního materiálu u adsorpce a desorpce liší. Tento jev se nazývá sorpční hystereze. Velikost hystereze sorpce se vyjadřuje poměrem $RVB_{adsorpce}/RVD_{desorpce}$. [52]

Pro **stanovení sorpce** byly Petriho misky se vzorkem biocharu vloženy do klimatické teplotní komory značky Discovery (obr. 20), jejíž teplota byla nastavena na 20 °C za normálního atmosférického tlaku a rovnovážná vlhkost vzduchu byla postupně zvyšována na 33, 55, 75, 85 a 97 %. Zvýšení bylo realizováno vždy po 72 hodinách. Při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu byla měřena konstantní hmotnost vzorků biocharu a vypočtena jejich rovnovážná vlhkost podle rovnice:

$$Rv = \frac{m_x}{m_0} \cdot 100 (\%)$$

kde Rv je rovnovážná vlhkost vzorku, m_x je hmotnost vzorku při dané rovnovážné vlhkosti vzduchu, m_0 je hmotnost absolutně suchého vzorku. Z rovnovážných vlhkostí vzorků poté byla vypočtena relativní změna vlhkosti při dané rovnovážné vlhkosti vzduchu jako rozdíl vzhledem ke 100 %.

Po stanovení sorpce byly vzorky podrobeny **stanovení desorpce** (analogicky sorpci, ovšem z opačného konce). Jako první hodnota byla uvažována konstantní hmotnost vzorků biocharu při 97 % rovnovážné vlhkosti vzduchu, která byla dále v klimatické komoře snižována na 85, 75, 55, 33 % a následně byly vzorky vysušeny – rovnovážná vlhkost 0 %.

Ze sorpční a desorpční izotermy byla nakonec složením vytvořena **hysterezní křivka** charakteristická pro zkoumaný vzorek. Konstrukce všech zmíněných křivek byla provedena z naměřených dat v programu Origin.



Obr. 20 Klimatická teplotní komora Discovery obsahují vzorky biocharu.

4.2 Výsledky měření

4.2.1 Sorpce

Hmotnosti vzorků pro jednotlivé rovnovážné vlhkosti vzduchu v případě sorpce jsou uvedeny v tabulce 4 (0 %) a tabulce 5 (33, 55, 75, 85 a 97 %).

Tab. 4 Hmotnosti vzorků biocharu při 0% rovnovážné vlhkosti.

Číslo vzorku	Hmotnost vzorků (g)
1	0,9133
2	0,6451
3	0,7485
4	0,5299
5	0,6811
6	0,7704
7	0,4999
8	0,7169
9	0,6678
10	0,6622

Tab. 5 Hmotnosti vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během sorpce.

Číslo vzorku	Hmotnost vzorků při sorpci (g)				
	$R_v = 33 \%$	$R_v = 55 \%$	$R_v = 75 \%$	$R_v = 85 \%$	$R_v = 97 \%$
1	0,9296	0,9798	1,0264	1,1331	1,4413
2	0,6504	0,6803	0,8104	0,8319	0,8951
3	0,7446	0,7787	0,9264	0,9393	1,0567
4	0,5378	0,5644	0,6900	0,7139	0,7520
5	0,6624	0,6887	0,7254	0,8539	0,9867
6	0,7768	0,8107	0,8558	0,9986	1,0959
7	0,5538	0,5780	0,6046	0,6277	0,6967
8	0,7273	0,7599	1,0036	1,0258	1,0912
9	0,6705	0,7083	0,7092	0,8693	0,9258
10	0,6584	0,6661	0,6912	0,9275	0,9849

Ze stanovených hmotností při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu byly vypočteny rovnovážné vlhkosti vzorků biocharu. Hodnoty jednotlivých rovnovážných vlhkostí jsou uvedeny v tabulce 6.

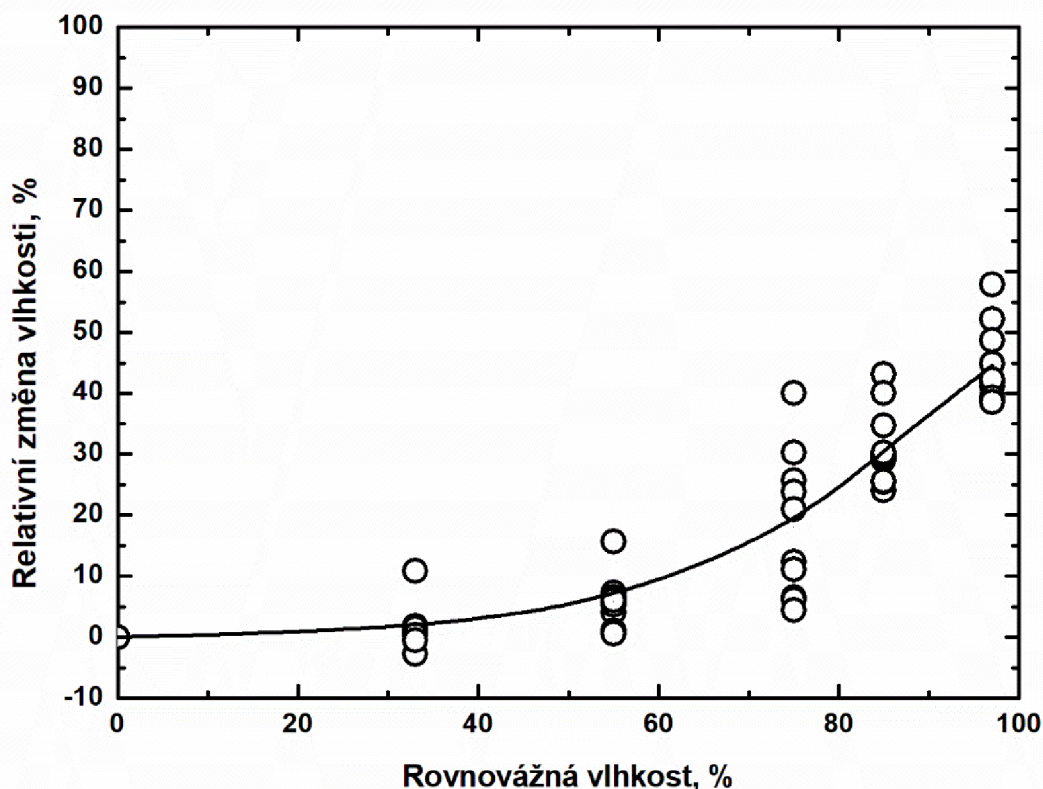
Tab. 6 Rovnovážná vlhkost vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během sorpce.

Číslo vzorku	Rovnovážná vlhkost vzorků při sorpci (%)				
	$R_v = 33 \%$	$R_v = 55 \%$	$R_v = 75 \%$	$R_v = 85 \%$	$R_v = 97 \%$
1	101,7814	107,2821	112,3778	124,0658	157,8071
2	100,8294	105,4662	125,6286	128,9585	138,7607
3	99,4830	104,0281	123,7675	125,4937	141,1757
4	101,4985	106,5073	130,2150	134,7312	141,9140
5	97,2589	101,1070	106,5056	125,3733	144,8694
6	100,8333	105,2272	111,0826	129,6262	142,2560
7	110,7882	115,6251	120,9502	125,5591	139,3579
8	101,4606	106,0054	140,0070	143,0969	152,2159
9	100,4013	106,0724	106,2026	130,1776	138,6310
10	99,4246	100,5905	104,3856	140,0643	148,7239
Průměr	101,3759	105,7911	118,1123	130,7147	144,5712
Směrodatná odchylka	3,3862	3,8998	11,2679	6,2290	6,0921

Z hodnot uvedených v tabulce 6 byla následně vypočtena relativní změna vlhkosti vzorků biocharu. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7 a následně byly vyneseny do grafu v podobě sorpční izoterm (obr. 21).

Tab. 7 Relativní změna vlhkosti vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během sorpce.

Číslo vzorku	Relativní změna vlhkosti vzorků při sorpci (%)				
	$R_v = 33 \%$	$R_v = 55 \%$	$R_v = 75 \%$	$R_v = 85 \%$	$R_v = 97 \%$
1	1,7814	7,2821	12,3778	24,0658	57,8072
2	0,8294	5,4662	25,6286	28,9586	38,7607
3	-0,5170	4,0281	23,7675	25,4937	41,1757
4	1,4985	6,5073	30,2150	34,7312	41,9141
5	-2,7411	1,1070	6,5056	25,3733	44,8694
6	0,8333	5,2272	11,0826	29,6262	42,2560
7	10,7882	15,6251	20,9502	25,5591	39,3579
8	1,4606	6,0054	40,0070	43,0969	52,2159
9	0,4013	6,0724	6,2026	30,1776	38,6310
10	-0,5754	0,5905	4,3857	40,0643	48,7239
Průměr	1,3759	5,7911	18,1123	30,7147	44,5712
Směrodatná odchylka	3,5693	4,1108	11,8774	6,5659	6,4217



Obr. 21 Sorpční izoterma analyzovaného druhu biocharu.

Mezi elementární modely popisující sorpci biocharu řadíme sorpční izotermy. Znázorněná křivka sorpční izotermy nám ukazuje, jak se mění obsah vody v biocharu v závislosti na tom, jak roste rovnovážná vlhkost vzduchu v klimatizační komoře. Sorpční izoterma tedy vyjadřuje

závislost sorbovaného množství vody na její koncentraci v atmosféře za stálé teploty, která je v našem případě je 20 °C. Vlhkost vzduchu určuje, jaký je podíl hmotnosti vody na jednotku objemu vzduchu. Jelikož je zde voda v plynném skupenství jako vodní pára, je v přítomném prostoru rozptýlená a nelze proto očekávat, že se nasorbuje do biocharu v přesném množství, jaké je vyjádřeno v procentuálním objemu, tedy vlhkosti vzduchu. Tzn., že nemůže být např. při vlhkosti vzduchu 33 % vlhkost vzorku biocharu také 33 %, ale například kolem 5 %.

Z grafu na obr. 21 je zřejmé, že při změnách rovnovážných vlhkostí vzduchu v klimatizační komoře se mění i relativní vlhkosti vzorků oproti vzorkům v absolutně suchém stavu. Z grafu lze vyčíst, že v rozmezí rovnovážné vlhkosti vzduchu v klimakomoře 20–40 % dochází jen k mírnému zvýšení rovnovážné vlhkosti vzorků biocharu do 5 %. Při těchto vlhkostech vzduchu do 40 % biochar není prozatím schopen pojmout dostatečné množství vody, které by výrazným způsobem ovlivnilo hmotnost vzorku. Od rovnovážné vlhkosti vzduchu 40 % začíná vykazovat sorpční křivka vzrůstající trend. V intervalu přibližně od 40 % do 97 % vlhkosti vzduchu lze pozorovat, že biochar získává vlastnost do sebe poutat určitou vlhkost, která se v tomto případě pohybuje průměrně od 5 do 40 %. (Do rovnovážné vlhkosti vzduchu 60 % dochází ke zvýšení rovnovážné vlhkosti vzorků biocharu do 10 %, při rovnovážné vlhkosti vzduchu 80 % je rovnovážná vlhkost biocharu zvýšena téměř o 30 % a v oblasti rovnovážné vlhkosti vzduchu nad 95 % dochází k nárůstu rovnovážné vlhkosti biocharu až o 40 %. Při 100 % vlhkosti vzduchu již nebylo možné z důvodu limitace klimatizačního zařízení stanovit vlhkosti vzorků a tedy sorpční vlastnost vzorků biocharu.

4.2.2 Desorpce

Hmotnosti vzorků biocharu pro jednotlivé rovnovážné vlhkosti vzduchu (0, 33, 55, 75, 85 a 97 %) v případě desorpce jsou uvedeny v tabulce 8.

Tab. 8 Hmotnost vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (0, 33, 55, 75, 85 a 97 %) při desorpci.

Číslo vzorku	Hmotnost vzorků při desorpci (g)					
	$R_v = 0 \%$	$R_v = 33 \%$	$R_v = 55 \%$	$R_v = 75 \%$	$R_v = 85 \%$	$R_v = 97 \%$
1	0,9133	0,9811	0,9983	1,1275	1,2297	1,3699
2	0,6451	0,7113	0,7315	0,8900	0,9697	1,0111
3	0,7485	0,7944	0,8111	0,9379	1,1093	1,1497
4	0,5299	0,6163	0,6424	0,7891	0,8483	0,8736
5	0,6811	0,7225	0,7425	0,8198	0,9942	1,0180
6	0,7704	0,8358	0,8554	0,9689	1,1421	1,1935
7	0,4999	0,5497	0,5583	0,6403	0,7360	0,7847
8	0,7169	0,7904	0,8115	0,8724	0,9824	1,0274
9	0,6678	0,7397	0,7627	0,8436	0,9081	0,9429
10	0,6622	0,7030	0,7179	0,7806	0,8759	0,9045

Ze stanovených hmotností byly vypočteny rovnovážné vlhkosti vzorků biocharu, které jsou uvedeny v tabulce 9.

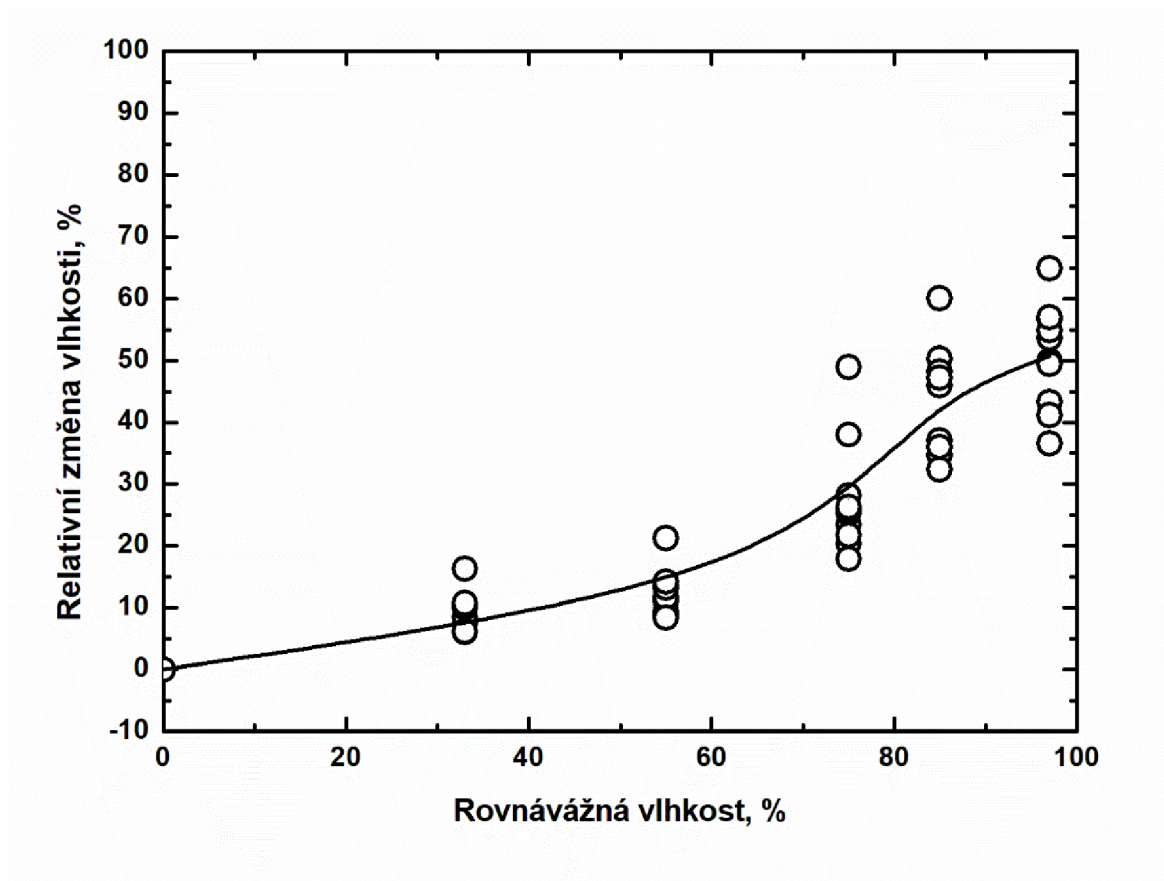
Tab. 9 Rovnovážná vlhkost vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během desorpce.

Číslo vzorku	Rovnovážná vlhkost vzorků při desorpci (%)				
	$R_v = 33 \%$	$R_v = 55 \%$	$R_v = 75 \%$	$R_v = 85 \%$	$R_v = 97 \%$
1	107,4212	109,3022	123,4505	134,6392	149,9907
2	110,2611	113,4050	137,9748	150,3225	156,7467
3	106,1376	108,3567	125,2986	148,2057	153,5979
4	116,3040	121,2392	148,9309	160,0996	164,8744
5	106,0783	109,0191	120,3623	145,9720	149,4604
6	108,4865	111,0384	125,7658	148,2490	154,9195
7	109,9560	111,6803	128,0836	147,2374	156,9734
8	110,2630	113,1980	121,7019	137,0398	143,3243
9	110,7655	114,2203	126,3350	135,9849	141,1932
10	106,1662	108,4149	117,8794	132,2807	136,5939
Průměr	109,1839	111,9874	127,5783	144,0031	150,7674
Směrodatná odchylka	2,9621	3,7016	8,7864	8,2882	8,0548

Z hodnot uvedených v tabulce 9 byla následně vypočtena relativní změna vlhkosti vzorků biocharu. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 10 a následně byly vyneseny do grafu v podobě desorpční izotermy (obr. 22).

Tab. 10 Relativní změna vlhkosti vzorků biocharu při jednotlivých rovnovážných vlhkostech vzduchu (33, 55, 75, 85 a 97 %) během desorpce.

Číslo vzorku	Relativní změna vlhkosti vzorků při desorpci (%)				
	$R_v = 33 \%$	$R_v = 55 \%$	$R_v = 75 \%$	$R_v = 85 \%$	$R_v = 97 \%$
1	7,4212	9,3022	23,4505	34,6392	49,9907
2	10,2611	13,4050	37,9748	50,3225	56,7467
3	6,1376	8,3567	25,2986	48,2057	53,5978
4	16,3040	21,2392	48,9309	60,0996	64,8744
5	6,0783	9,0191	20,3623	45,9720	49,4604
6	8,4865	11,0384	25,7658	48,2490	54,9195
7	9,9560	11,6803	28,0836	47,2374	56,9734
8	10,2630	13,1980	21,7019	37,0398	43,3243
9	10,7655	14,2203	26,3350	35,9849	41,1932
10	6,1662	8,4149	17,8794	32,2807	36,5939
Průměr	9,1839	11,9874	27,5783	44,0031	50,7674
Směrodatná odchylka	3,1224	3,9018	9,2617	8,7365	8,4905



Obr. 22 Desorpční izoterma analyzovaného druhu biocharu.

Zde vidíme křivku desorpční izotermy, která na první pohled vypadá, jako kdyby měla rostoucí průběh. Desorpce znamená, že námi měřené vzorky biocharu ztrácí vlhkost postupným snižováním rovnovážnou vlhkost vzduchu v klimatizační komoře z 97 % na 85 %, 75 %, 55 %,

33 % až do konstantní hmotnosti vzorku, tedy až na 0 % vlhkosti vzduchu. Desorpční izotermu na obrázku 22 je proto třeba číst zprava doleva a uvažovat tak její klesající průběh.

Z grafu lze pozorovat, že na začátku desorpce (tj. od 97 % vlhkosti vzduchu) jsou změny vlhkosti vzorků největší. Pokles z vlhkosti vzduchu 97 % na 80 % je změna, resp. ztráta, vlhkosti vzorků biocharu přibližně 15 %, z 80 % na 60 % vlhkosti vzduchu je úbytek vlhkosti vzorků biocharu přibližně 18 %. Z toho vyplývá, že průměrně vzorky biocharu ztratí při poklesu vlhkosti vzduchu z 97 % na 60 % více jak třetinu (přibližně 33 %) své celkové hmotnosti, která byla na vrcholu navlhání. Při poklesu vlhkosti vzduchu od 60 % do 0 % se voda z biocharu vypařuje celkově pomaleji, křivka má mírný klesající trend a nastává proces postupného vysoušení vzorku. Celkový relativní úbytek vlhkosti vzorku se v tomto intervalu pohybuje přibližně kolem 15 % (ze 60 % na 40 % vlhkosti vzduchu je změna vlhkosti vzorku přibližně 7 %, ze 40 % na 20 % přibližně 3 % a z 20 % na 0 % je úbytek vlhkosti biocharu přibližně 5 %).

Z desorpční izotermy je patrné, že největší pokles vlhkosti vzorků byl v rozmezí hodnot rovnovážných vlhkostí vzduchu od 80 do 60 % a nejmenší až na konci procesu desorpce ve dvou posledních intervalech od 40 do 0 % vlhkosti vzduchu. Lze si také povšimnout, že tvar funkce izotermy v intervalu rovnovážných vlhkostí vzduchu od 97 do 60 % je ve tvaru písmene S.

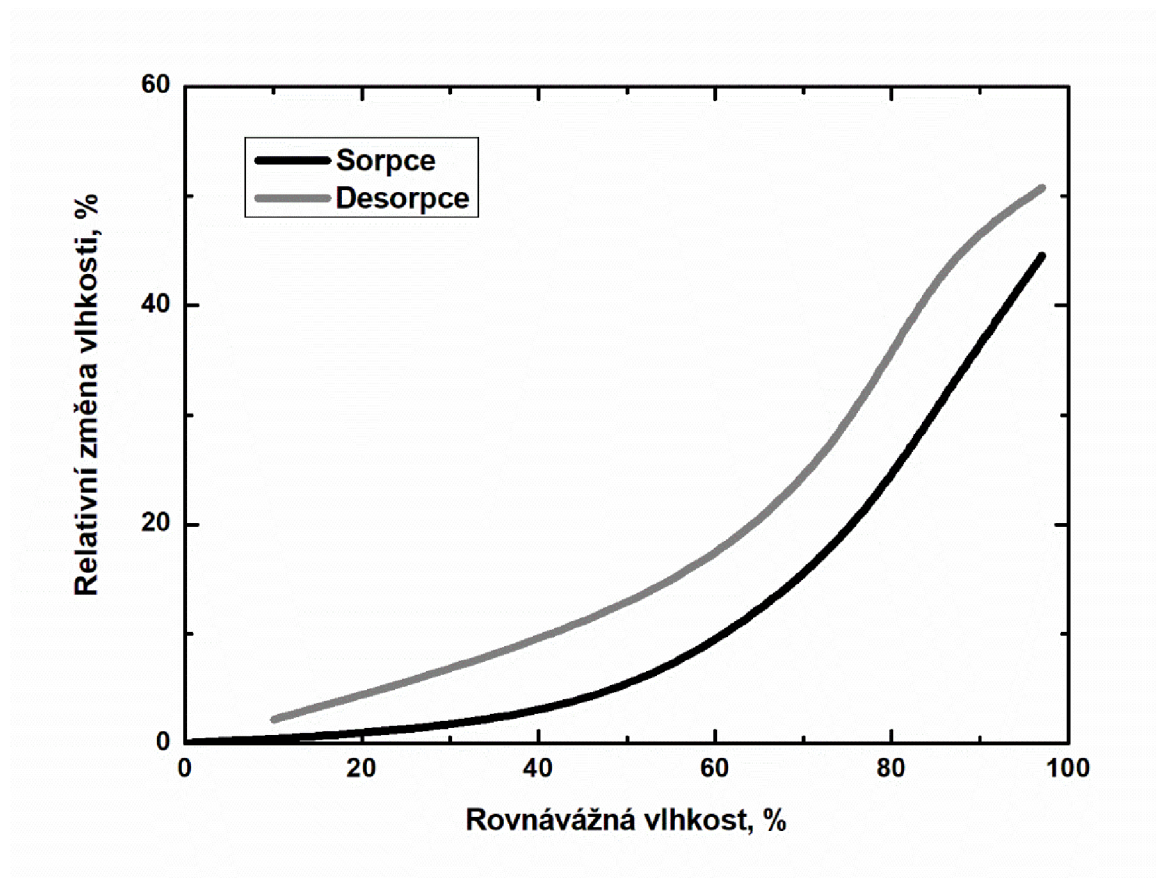
4.2.3 Hystereze

Z dat pro měření sorpce a desorpce byla pro daný vzorek biocharu vytvořena hysterezní smyčka (složená ze dvou křivek - sorpční a desorpční izotermy), která je uvedena na obrázku 24. Hystereze je chování dynamického systému, kdy výstupní vlhkost nezávisí jen na vstupní vlhkosti, ale i na předchozím stavu.

V našem případě se jedná o závislost vysoušení vzorků biocharu na jejich navlhávání. Desorpční izoterma může mít obecně více různých tvarů, resp. průběhů za daných podmínek teploty a tlaku, podle toho, jakým způsobem desorpce vody biocharu při vysoušení probíhala. Na grafu příslušném našim analyzovaným vzorkům navíc vidíme, že tvar sorpční křivky není zcela symetrický s tvarem desorpční křivky. Lze však říci, že je podobný s tím rozdílem, že desorpční izoterma je posunuta po y-souřadnici směrem k vyšším hodnotám relativní změny vlhkosti (%) od sorpční izotermy.

Z průměrných hodnot relativních změn vlhkostí vzorků při sorpci a desorpci v tabulce 7 a v tabulce 10 lze vyčíst, že při desorpci jsou při jednotlivých vlhkostech vzduchu výrazně větší změny vlhkostí vzorků biocharu oproti sorpci. Vypařování vody z biocharu tedy probíhá

neúměrně jeho navlhávání. Z toho usuzujeme především to, že biochar zpomaluje vypařování vody při stejných vlhkostech vzduchu oproti sorpci. To znamená, že ztráta vody probíhá s určitým zpožděním, protože výdej vody biocharem je nižší než jeho příjem. Z rozdílů relativních změn vlhkostí biocharu při sorpci a desorpci na obrázku 24 je také patrné, že analyzovaný vzorek při desorpci v intervalu relativních vlhkostí vzduchu 97–33 % zadržuje množství vody v rozsahu 6,2–13,3 hm. % oproti původnímu stavu. Nejvyšší množství vody, tj. právě 13,3 hm. % je vzorkem biocharu zadržováno při relativní vlhkosti vzduchu 85 %.



Obr. 23 Hysterezní smyčka analyzovaného druhu biocharu.

5 Diskuse výsledků

Hlavním zjištěním v experimentální části mé bakalářské práce byl výpočet průměrného množství vody, které biochar dokázal udržet ve svých pórech od začátku až do konce procesu desorpce. Samozřejmě, že během experimentu při postupném snižování relativní vlhkosti vzduchu v klimatické komoře biochar ztrácel určité hmotnostní procento vody, ale ne v takové míře, aby dosáhl nebo převýšil sorpční hodnotu vzorků biocharu. Z tohoto zjištění tedy vyplývá, že biochar má význam především z hlediska sorpčního charakteru a můžeme ho nazvat jako sorbent nejen při aplikaci do půdy pro vázání vody.

Koniuchová (2016) ve své diplomové práci z Hornicko-geologické fakulty VŠB_TUO také rozebírá problematiku sorpčních vlastností biocharu vyrobeného z různých zdrojů, kde poukazuje na možnost využití biouhlu pro regulaci a distribuci živin v půdním prostředí. Dospěla zde k takovému výsledku, že biochar připravený pyrolýzou dřeva vykazoval nejlepší schopnost sorpce amonných iontů (NH_4^+). Tato práce se ale zabývala nejenom využitím biocharu vyrobeného z dřevního odpadu, ale také z tetrapaku a pneumatik. [53]

Další zajímavý zdroj materiálu k výrobě biocharu je kromě dřevního odpadu vyhníly kal z městských čistíren odpadních vod. Stanovení sorpční kapacity odkazovalo na sorbované množství fosforu z roztoku. Zjištění maximálního absorbovaného množství fosforu v dané koncentraci roztoku může být využito k aplikaci tohoto druhu biouhlu k vázání fosforečanů z odpadních vod. [54]

Li a kol. (2017) ve své práci potvrzují využití biocharu jako efektivního sorbentu pro úpravu vod kontaminovaných kovy. Shrnují jeho vlastnosti a popisují hlavní mechanismy řídicí sorpci As, Cr, Cd, Pb a Hg. Docházejí opět k závěrům, že vlastnosti biouhlu se značně liší podle vstupního materiálu a pyrolýzní teploty – při vysoké teplotě vznikají biouhly s větším povrchem, pórovitostí, vyšší hodnotou pH a minerálním obsahem, ale s menším množstvím funkčních skupin a že sorpci jednotlivých kovů na biouhel dominují různé mechanismy (komplexace, elektrostatické interakce, redukce, výměna kationtů a precipitace). [55]

Nasákavost vzorků biocharu může být však také popsána jiným způsobem. Kozlíková (2019) ve své diplomové práci zabývající se využitím modifikovaného biocharu pro záchyt amoniaku z odpadního vzduchu nejprve vzorky předsuší v Petriho miskách, zváží a poté každý vzorek biocharu zalije a promíchá s 10 ml deionizované vody. Obsah každé misky následně přemístí na vrstvu filtračních papírů, kde nechá vzorek 15 min samovolným odsátím vysušit. Po odsátí přebytečné vody stanovuje obsah sušiny, resp. vlhkosti, v jednotlivých vzorcích. Vzorky biocharu se v rámci této metodiky mohou porovnávat pouze s těmi vzorky, které byly

vyrobeny z dřevní biomasy, a nikoliv z odpadního kalu. Průměrné hmotnostní procento zadržené vody biocharem po vysušení je při této metodě 43 %. Oproti mému postupu stanovení obsahu vody zadržené biocharem, kde bylo vypočteno množství vody v rozsahu 6,2–13,3 hm. %, je rozdíl ve stanovení velice výrazný (při použití této metody až trojnásobně vyšší) Je tedy zřejmé, že stanovení sorpční kapacity biocharu závisí především na použité metodice a postupu tohoto experimentu. [56]

Podle toho, jestli rozlišujeme rychlou nebo pomalou sorpci vody biocharem, se mění i tvar sorpční křivky. V článku autora Popescu a kol. (2014) mají různé vzorky biocharu z jabloňového dřeva odlišnou sorpční charakteristiku a liší se od sebe tím, jakým způsobem roste sorpční izoterma. Při porovnání sorpčních izoterem této vědecké práce s experimentem v mé bakalářské práci lze sorpci našeho analyzovaného biocharu označit za pomalejší, ne však méně efektivní. [57]

Jak již bylo řečeno výše, nejenom pyrolýzou dřevního odpadu může vzniknout porézní sorbent pro aplikaci při sorpci vody. Např. Peterson a kol. (2013), který zkoumá biochary produkované z prosa prutnatého a kukuřičného stébla, došel k závěru, že biochar z prosa je poréznější než biochar z kukuřičného stébla a je proto schopen sorbovat vodu v plynném i kapalném skupenství ve větší míře. Průběh hystereze obou druhů vzorků biocharu je odlišný. U hysterezní křivky biocharu vyrobeného z kukuřičných stébel lze však sledovat určitou podobnost tvaru s hysterezní křivkou biocharu v mé bakalářské práci – rychlost sorpce i desorpce je srovnatelná a vratný průběh desorpce má podobný průběh, oproti vzorku biocharu z prosa prutnatého. Avšak rozdíly obsahu vlhkostí vzorků mezi sorpcí a desorpcí nejsou v celém průběhu funkcí izoterem u kukuřičných stébel stejně velké a rozložení sorpční kapacity tohoto vzorku je v průběhu sorpce nerovnoměrné, jak je tomu v případě biocharu, který zkoumá tato bakalářská práce. [58]

6 Závěr

V teoretické části bakalářské práce je rozebráno široké množství možností, jak uplatnit odpady a zbytky lignocelulózového charakteru.

Pro výrobu dřevotřískových desek přicházejí do úvahy jako suroviny tenké lesní sortimenty z prořezávek a probírek a vlákninové dříví 5. třídy jakosti Dřevotřískový panel použitelný v nábytkářství musí mít hustotu v rozmezí mezi 640 až 800 kg/m³, aby mohl bez problému nahradit masivní dřevo i překližku obdobných proporcí. Hlavní výhodou u výroby dřevotřískových desek z dřevních odpadů je možnost vyrobit produkt přesně definovaných rozměrů, který lze mnohem lépe zpracovávat do požadovaných tvarů.

Je známo, že velikost, tvar a druh složky dřeva významně ovlivňují vlastnosti dřevoplastových kompozitů. Použitím dřevního odpadu pro výrobu WPC se uhlík ve dřevě ukládá na delší dobu, čímž se zpožďují emise CO₂. Přidáním vinylových monomerů při výrobě WPC se výrazně zlepší pevnost, tvrdost, odolnost proti oděru a rozměrová stabilita. Odolnost WPC vůči vodě, životnost, odolnost proti napadení houbami i barevnou stálost vůči UV záření lze navíc zlepšit použitím tepelně ošetřených zbytků dřeva.

Kromě toho, že se pilařský průmysl potýká s překročením kapacit v důsledku dodávky velkého množství kalamitního kůrovcového dříví smrku ztepilého, tak v poslední době v důsledku suchých let začínají ve velkém usychat i borové porosty. Výhodou sulfátového způsobu výroby buničiny je možnost úspěšně zpracovávat i dřevo kůrovcové nebo s vyšším obsahem pryskyřice, zejména borovice. To řeší problém dlouhodobého skladování tohoto dříví, které by přinášelo další rizika.

Při izolaci buničiny a celulózy vzniká velký objem odpadu, jehož hlavní složkou je lignin. Vzhledem k tomu, že separace a následná přeměna ligninu na užitečnou chemikálii je obtížná a cenově nákladná, využívá se v současné době převážně k energetickým účelům (spalování). Existuje však také druhá oblast využití odpadního ligninu, která má přínos jak environmentální, tak i ekonomický. Např. využití v asfaltových pojivech nebo zlepšení struktury půdy, zvýšení její sorpční kapacity a obnova produktivity.

Po nanocelulóze poskytující vynikající mechanické i jiné výjimečné vlastnosti je v současné době vysoká poptávka v papírenském průmyslu, při výrobě kompozitů, stavebních materiálů, barev, lepidel, obalů, v automobilovém a leteckém průmyslu, v energetice, zdravotnictví, farmacii, potravinářském průmyslu, kosmetice i designu. Nespornou výhodou je proto i to, že ji lze snadno vyrobit i z odpadního dřeva.

Aktuálním společenským tématem je i to, jaká paliva používat při spalování v motorech vozidel. Jelikož je ovzduší znečišťováno výfukovými plyny, je vhodné použít ve směsi s benzínem i bioetanol, který pomáhá snižovat emise karcinogenních oxidů dusíku a síry přispívajících k tvorbě kyselých dešťů.

U přímého zkapalňování biomasy na „biosurový“ olej je výhodou, že lze využít i mokrou biomasu, která je obecně levná a dostupná. Jeho výtěžnost se zvyšuje se zvyšující se teplotou zkapalnění. Vzhledem k vysoké koncentraci karbonylových skupin v biooleji vytváří přidání amoniaku nebo karbamidu směs různých imidových a amidových sloučenin s obsahem dusíku až 10 %. Takový produkt představuje účinné biologicky rozložitelné hnojivo s pomalým uvolňováním dusíku a také užitečnou změnu půdy v důsledku přítomnosti huminové látky (ligninu). I přesto je zájem o zkapalňování nízký, protože je tato technologie mnohem složitější a dražší než zplyňování (pyrolýza). Zplyňováním odpadní dendromasy vzniká primárně energetický a syntézní plyn. Syntézní plyn je zdrojem mnoha průmyslově cenných chemikálií.

Dalším významným produktem pyrolýzy je kromě oleje a plynu i pevný zbytek, tzv. biochar. Rozlišujeme především vysokoteplotní a nízkoteplotní. Biochar produkovaný za vysokých teplot vydrží déle v půdě a má vyšší hodnoty pH, které mohou tlumit nadměrnou kyselost v půdě. Má velký specifický povrch s otevřenými póry, nižší hydrofobicitu, což umožňuje větší nasávání a udržování vody. Silnou stránkou nízkoteplotního biocharu je však vysoká kationtová výměnná kapacita, která má veliký význam v úrodnosti půdy, zadržování živin v půdě a také v příjmu živin rostlinami.

V experimentální části bakalářské práce byla měřena sorpce a desorpce vybraného vzorku biocharu dodaného firmou ENERGO Zlatá Olešnice s.r.o. v klimatické komoře. Z dat pro měření sorpce a desorpce byla pro daný vzorek biocharu vytvořena hysterezní smyčka. Analyzovaný vzorek při desorpci v intervalu relativních vlhkostí vzduchu 97–33 % zadržuje množství vody v rozsahu 6,2–13,3 hm. % oproti původnímu stavu. Nejvyšší množství vody, tj. právě 13,3 hm. %, je vzorkem biocharu zadržováno při relativní vlhkosti vzduchu 85 %. Biochar tedy při desorpci zpomaluje vypařování vody. Zadržování vody v půdě, především s vyšším podílem písku, má význam pro stabilizaci půdního prostředí a zachování biologických funkcí půdy. Zvýšení objemu půdní vody zlepšuje uvolňování živin do půdního roztoku a zlepšuje počáteční růst rostlin. Ke komplexnímu poznání a charakterizaci analyzovaného biocharu by tedy bylo zapotřebí v rámci dalších studií více popsat jeho vlastnosti, definovat strukturu a detailněji studovat sorpční mechanismy za účelem řízení sorpce i zvýšení její efektivity.

7 Seznam použité literatury

- [1] OWODUNNI, A. A., LAMAMING, J., HASHIM, R. et al. Adhesive application on particleboard from natural fibers: A review. *Polymer Composites* [online]. 2020, 41(11), 4448-4460 [cit. 2021-11-14]. ISSN 0272-8397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.25749
- [2] WONG, M. C., HENDRIKSE, S. I. S., SHERRELL, P. C., ELLIS, A. V. Grapevine waste in sustainable hybrid particleboard production. *Waste Management* [online]. 2020, 118, 501-509 [cit. 2021-11-14]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2020.09.007
- [3] TUMULURU, J. S., FILLERUP, E. Briquetting characteristics of woody and herbaceous biomass blends: Impact on physical properties, chemical composition, and calorific value. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2020, 14(5), 1105-1124 [cit. 2021-11-14]. ISSN 1932-104X. Dostupné z: doi:10.1002/bbb.2121
- [4] MEDVED, S., TOMEK, D.K., BALZANO, A. a MERELA, M. Alien Wood Species as a Resource for Wood-Plastic Composites. *Applied Sciences* [online]. 2021, 11(1) [cit. 2021-11-14]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app11010044
- [5] BRUNECKÝ, P., HÁLA, B., JIČÍNSKÝ, M., PODLOUCKÁ, B. NIS-Nábytkářský informační systém [online]. [cit. 2021-11-14]. Dostupné z: <http://www.nis.cz/cz/aglomerovane-materialy/page/190/>
- [6] JURCZYKOVÁ, T., KAČÍK, F. 2021. Chemické zpracování dřeva (vysokoškolská skripta). ČZU v Praze, Katedra zpracování dřeva a biomateriálů. 167 s. ISBN 978-80-213-3104-4.
- [7] BERÁNKOVÁ, J. PROLIGNUM. Materiály na bázi dřeva [online]. 2010. [cit. 2014-10-22]. Prohlubovací kurs v oboru dřevostaveb. Dostupné z: <http://www.prolignum.cz/fileadmin/prolignum/media.cz/Holzbaukurs/Kapitel2-JB.pdf>
- [7] BÖHM, M., REISNER, J., BOMBA, J., LUKÁŠEK, J. Materiály na bázi dřeva. Materiály na bázi dřeva [online]. 2012 [cit. 2014-01-01]. Dostupné z: <http://drevene-materialy.fld.czu.cz/uvod/>
- [7] HRÁZSKÝ, J., KRÁL, P. Kompozitní materiály na bázi dřeva: Část I.: Aglomerované materiály. Brno, 2007. ISBN 978-80-7375-034-3. Učební text. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně.
- [8] HRÁZSKÝ, J., KRÁL, P.. Technologie výroby aglomerovaných materiálů: cvičení. Brno: Vysoká škola zemědělská, 1993. ISBN 80-7157-098-2.
- [9] KUKA, E., ANDERSONS, B., CIRULE, D., ANDERSONE, I., KAJAKS, J., MILITZ, H., BICKE, S. Weathering properties of wood-plastic composites based on heat-treated wood and polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2020, 139 [cit. 2021-11-15]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2020.106102
- [10] MAZZANTI, V., MOLLICA, F. A Review of Wood Polymer Composites Rheology and Its Implications for Processing. *Polymers* [online]. 2020, 12(10) [cit. 2021-11-15]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12102304

- [11] HIETALA, M. Extrusion Processing of Wood-Based Biocomposites: Doctoral thesis. Luleå University of Technology, January 2013. ISBN 978-91-7439-541-9. [online]. [cit. 2021-11-16]. Dostupné z: <http://www.divaportal.org/smash/get/diva2:999321/FULLTEXT01.pdf>
- [12] BAYSAL, E., YALINKILIC, M. K., ALTINOK, M., SONMEZ, A., PEKER, H., COLAK, M. Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. *Construction and Building Materials* [online]. 2007, 21(9), 1879-1885 [cit. 2021-11-15]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.05.026
- [13] MRÓWKA, M., SZYMICZEK, M., SKONIECZNA, M. The Impact of Wood Waste on the Properties of Silicone-Based Composites. *Polymers* [online]. 2021, 13(1) [cit. 2021-11-15]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13010007
- [14] GARDNER, D. J., HAN, Y., WANG, L. Wood-Plastic Composite Technology. *Current Forestry Reports* [online]. 2015, 1(3), 139-150 [cit. 2021-11-15]. ISSN 2198-6436. Dostupné z: doi:10.1007/s40725-015-0016-6
- [15] ELAMIN, M. A. M., LI, S. X., OSMAN, Z. A., OTITOJU, T. A. Preparation and characterization of wood-plastic composite by utilizing a hybrid compatibilizer system. *Industrial Crops and Products* [online]. 2020, 154 [cit. 2021-11-15]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2020.112659
- [16] ŠKRABÁLEK, K. Mechanické vlastnosti Papercharu. Bakalářská práce. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská, 2021, 62 s. Vedoucí práce Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.
- [17] MICHALEC, J., SLOUP, R. Prodej kůrovcové pilařské kulatiny z České republiky do Čínské lidové republiky: review: The sale of bark beetle affected sawmill timber from the Czech republic to the people's republic of China: Review. *Zprávy lesnického výzkumu: vědecký recenzovaný časopis. Praha - Zbraslav nad Vltavou: Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti Jiloviště-Strnady*, 2020, 65(1), 57-64. ISSN 0322-9688.
- [18] HLÁSNÝ, T., KROKENE, P., LIEBHOLD, A., MONTAGNÉ-HUCK, C., MÜLLER, J., QIN, H., RAFFA, K., SCHELHAAS, M.-J., SEIDL, R., SVOBODA, M., VIIRI, H. 2019. Život s kůrovcem: Dopady, výhledy a řešení. Od vědy ke strategii 8. *Evropský lesnický institut*.
- [19] POLCAR, J. Biodegradace papírenské vlákniny vyrobené z odpadního kůrovcového dřeva. Bakalářská práce. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, 2021, 51 s. Vedoucí práce Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.
- [20] BUČKO, J., ŠUTÝ, L., KOŠÍK, M. *Chemické spracovanie dreva*. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia drevárskej, celulozárskej a papiernickej literatúry.
- [21] ŠUSTKOVÁ, A. Zpracování celulózy pro průmyslové aplikace. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2018, 51 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/42772>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Krejčí, Ondřej.

- [22] ZEMANOVÁ, K. Možnosti zpracování kalu z výroby papíru a celulózy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaroslav Boráň, Ph.D.
- [23] SANGCHOOM, W., MOKAYA, R. Valorization of Lignin Waste: Carbons from Hydrothermal Carbonization of Renewable Lignin as Superior Sorbents for CO₂ and Hydrogen Storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2015, 3(7), 1658-1667 [cit. 2021-12-06]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.5b00351
- [24] KRUTOV, S. M., VOZNYAKOVSKII, A. P., GRIBKOV, I. V., SHUGALEI, I. V. Lignin wastes: Past, present, and future. *Russian Journal of General Chemistry* [online]. 2014, 84(13), 2632-2642 [cit. 2021-11-30]. ISSN 1070-3632. Dostupné z: doi:10.1134/S1070363214130222
- [25] PÉREZ, I., PASANDÍN, A. R., PAIS, J. C., PEREIRA, P. A. A. Feasibility of Using a Lignin-Containing Waste in Asphalt Binders. *Waste and Biomass Valorization* [online]. 2020, 11(6), 3021-3034 [cit. 2021-12-06]. ISSN 1877-2641. Dostupné z: doi:10.1007/s12649-019-00590-4
- [26] SURESH, S., VISWANATHAN, V., ANGAMUTHU, M., DHAKSHIN, A., MOORTHY, G. P., GOPINATH, K. P., BHATNAGAR, A. Lignin waste processing into solid, liquid, and gaseous fuels: a comprehensive review. *Biomass Conversion and Biorefinery* [online]. [cit. 2021-11-30]. ISSN 2190-6815. Dostupné z: doi:10.1007/s13399-021-01497-8
- [27] LIM, H. Y., YUSUP, S., LOY, A. C. M. et al. Review on Conversion of Lignin Waste into Value-Added Resources in Tropical Countries. *Waste Biomass Valor* 12, 5285–5302 (2021). <https://doi-org.infozdroje.czu.cz/10.1007/s12649-020-01307-8>
- [28] BAULI, C. R., ROCHA, D. B., DE OLIVEIRA S. A. a ROSA, D. S. Cellulose nanostructures from wood waste with low input consumption. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, 211, 408-416 [cit. 2022-02-03]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.099
- [29] NGUYEN, L. H., NAFICY, S., CHANDRAWATI, R. a DEHGHANI, F. Nanocellulose for Sensing Applications. *Advanced Materials Interfaces* [online]. 2019, 6(18) [cit. 2022-02-04]. ISSN 2196-7350. Dostupné z: doi:10.1002/admi.201900424
- [30] MONDAL, S.. Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2017, 57(13), 1377-1391 [cit. 2022-02-04]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2017.1381253
- [31] KUMAR, V., PATHAK, P. a BHARDWAJ, N. K. Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. *Waste Management* [online]. 2020, 102, 281-303 [cit. 2022-02-04]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2019.10.041
- [32] MOHAIYIDDIN, M. S., LIN, O. H., OWI, W. T. et al. Characterization of nanocellulose recovery from *Elaeis guineensis* frond for sustainable development. *Clean Techn Environ Policy* 18, 2503–2512 (2016). <https://doi-org.infozdroje.czu.cz/10.1007/s10098-016-1191-2>

- [33] MATEO, S., PEINADO, S., MORILLAS-GUTIÉRREZ, F., LA RUBIA, M. D. a MOYA, A. J. Nanocellulose from Agricultural Wastes: Products and Applications—A Review. *Processes* [online]. 2021, 9(9) [cit. 2022-06-14]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr9091594
- [34] ZABED, H., SAHU, J.N., SUELY, A., BOYCE, A.N. a FARUQ, G. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, 71, 475-501 [cit. 2022-02-02]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2016.12.076
- [35] SAFARIAN, S., UNNTHORSSON, R. An Assessment of the Sustainability of Lignocellulosic Bioethanol Production from Wastes in Iceland. *Energies* [online]. 2018, 11(6) [cit. 2021-12-20]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en11061493
- [36] MAURYA, D. P., SINGLA, A. a NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *3 Biotech* [online]. 2015, 5(5), 597-609 [cit. 2021-12-20]. ISSN 2190-572X. Dostupné z: doi:10.1007/s13205-015-0279-4
- [37] ZHANG, S., YANG, X., ZHANG, H., CHU, CH., ZHENG, K., JU, M., LIU, L. Liquefaction of Biomass and Upgrading of Bio-Oil: A Review. *Molecules* [online]. 2019, 24(12) [cit. 2022-02-08]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules24122250
- [38] BALAT, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 3: Reactions of Liquefaction. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* [online]. 2008, 30(7), 649-659 [cit. 2022-02-09]. ISSN 1556-7036. Dostupné z: doi:10.1080/10407780600817592
- [39] JEFFERY, S., BASTOS, A. C., VAN DER VELDE, M., DIAFAS, I. (2009). Biochar Application to Soils – A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149pp. Dostupné z: DOI: 10.2788/472
- [40] ČERVINKA, P. Využití biomasy v energetických výrobnách ČR. Bakalářská práce. Brno: Ústav elektroenergetiky FEKT VUT v Brně, 2009, 79 s. Vedoucí práce Ing. Jan Macháček
- [41] ILYIN, S.O., MAKAROVA, V.V. Bio-Oil: Production, Modification, and Application. *Chem Technol Fuels Oils* 58, 29–44 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10553-022-01348-w>
- [42] ZÁMOSTNÝ, P., KURC, L. 2011. Effect of Operating Conditions and Feedstock Composition on Dendromass Pyrolysis. *Chemické Listy*, 105(6). Získáno z <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1128>
- [43] POHOŘELÝ M., JEREMIÁŠ, M., KAMENÍKOVÁ, P., SKOBLIA, S., SVOBODA, K. a PUNČOCHÁŘ, M. 2012. Zplyňování biomasy. *Chemické listy*. 106, 264-274.
- [44] POŘÍZEK, V. Využití paliv z obnovitelných zdrojů a odpadů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 119 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Skryja

- [45] TREJBAL, J., KRÁTKÝ, L. 2020. Výroba, úprava a použití syntézních plynů z různých surovin. *Chemické listy*. 114, 11 (lis. 2020), 737-745.
- [46] GUTIÉRREZ, J., RUBIO-CLEMENTE, A. a PÉREZ, J.F. Effect of main solid biomass commodities of patula pine on biochar properties produced under gasification conditions. *Industrial Crops and Products* [online]. 2021, 160 [cit. 2022-02-05]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2020.113123
- [47] GUPTA, S., KRISHNAN, P., KASHANI, A. a KUA, H. W. Application of biochar from coconut and wood waste to reduce shrinkage and improve physical properties of silica fume-cement mortar. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, 262 [cit. 2022-02-06]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.12068
- [48] GHANI, W. A. K., MOHD, A., DA SILVA, G., BACHMANN, R. T., TAUFIQ-YAP, Y.H., RASHID, U. a AL-MUHTASEB, A.H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products* [online]. 2013, 44, 18-24 [cit. 2022-02-06]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.017
- [49] MITCHELL, P. J., DALLEY, T. S. L. a HELLEUR, R. J. Preliminary laboratory production and characterization of biochars from lignocellulosic municipal waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2013, 99, 71-78 [cit. 2022-02-06]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2012.10.025
- [50] POHOŘELÝ, M., SEDMIHRADSKÁ, A., TRKAL, L., JEVIČ, P. 2019. Biochar – výroba, vlastnosti, certifikace, použití. In: *WASTE FORUM 2019(3)*, 197–210.
- [51] PAPAGEORGIOU, A., AZZI, E. S., ENELL, A. a SUNDBERG, C. Biochar produced from wood waste for soil remediation in Sweden: Carbon sequestration and other environmental impacts. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, 776 [cit. 2022-02-06]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145953
- [52] HORÁČEK, P. Model vázaného šíření vlhkostního a teplotního pole při sušení dřeva. Praha: Lesnická práce, 2004. 126 s. ISBN 80-86386-59-7.
- [53] KONIUCHOVÁ, Z. Sorpční vlastnosti biouhlu. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2016. 73 s. Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Helena Raclavská, CSc
- [54] JANOUŠEK, J. Možnosti využití vyhníých kalů z městské čistírny k pyrolýze a jejich použití v sorpčních procesech na příkladu fosforečnanů z městské odpadní vody. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2020. 49 s. Vedoucí dipomové práce: doc. Ing. Radka Váchalová, Ph.D.
- [55] LI, H., DONG, X., DA SILVA, E. B., DE OLIVEIRA, L. M., CHEN, Y., MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* [online]. 2017, 178, 466-478 [cit. 2023-03-16]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.072

[56] KOZLÍKOVÁ, N. Využití modifikovaného biocharu pro záchyt amoniaku z odpadního vzduchu. Jince: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2019. 52 s. Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Petra Innemanová, Ph.D.

[57] POPESCU, C-M., HILL, C. A. S., ANTHONY, R., ORMONDROYD, G., CURLING, S. Equilibrium and dynamic vapour water sorption properties of biochar derived from apple wood. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2015, 111, 263-268 [cit. 2023-03-16]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.014

[58] PETERSON, S. C., APPELL, M., JACKSON, M. A., BOATENG, A. A. Comparing Corn Stover and Switchgrass Biochar: Characterization and Sorption Properties. *Journal of Agricultural Science* [online]. 2012, 5(1) [cit. 2023-03-16]. ISSN 1916-9760. Dostupné z: doi:10.5539/jas.v5n1p1