

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
TECHNICKÁ FAKULTA



TORREFIKAČNÍ A HYDROTERMÁLNÍ ZPRACOVÁNÍ
AGROODPADŮ

Katedra technologických zařízení staveb

Disertační práce

BARBORA TAMELOVÁ

Praha 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně pod vedením školitele a uvedla jsem veškerou použitou literaturu. Tiskárenská a elektronická verze práce se doslovně shodují.

BARBORA TAMELOVÁ

PODPIS:

DATUM:

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala především mému školiteli doc. Ing. Janu Malatřákovi, Ph.D. za cenné připomínky a odborné rady, které mi byly poskytnuty v průběhu celého studia a psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Janu Velebilovi za pomoc v laboratoři, s přípravou vzorků a za spolupráci při řešení projektů. Děkuji také Ing. Jiřímu Bradnovi, Ph.D. za odborné rady během studia. Závěrem bych ráda poděkovala své rodině.

Abstrakt: V posledních letech se odpadní biomasa stala alternativní možností pro výrobu energie. Využití biomasy zahrnuje širokou škálu potencionálních termochemických, fyzikálně-chemických a biochemických procesů. V potravinářském průmyslu vzniká velké množství biologicky rozložitelných odpadů, které představují environmentální problém. Nízkoteplotní torrefikační a hydrotermální karbonizační technologie jsou nové metody pro zpracování nízkoenergetické biomasy. Práce je proto zacílena na zpracování vybraných vstupních tuhých agroodpadů ze zpracování ovoce, zeleniny a obilovin na biouhel. Takto získaný finální biouhel je posuzován jako náhrada fosilních paliv či dalšího využití pro půdní aplikace. Na základě sérií experimentů je odhaden energetický přínos a jsou zvoleny vhodné procesní podmínky, při kterých se dosáhne nejvyšší energetické hodnoty výstupních produktů a jejich dalších vlastností. Vzorky jsou sušeny proudem vzduchu bez ohřevu a následně rozdrceny střížným mlýnem Retsch SM 100 na velikost 1 mm. Hydrotermální karbonizace je provedena v reakčním autoklávu Berghof BR-300 o vnitřním objemu 400 ml s teplotním regulátorem Berghof BTC 3000. Torrefikační proces je proveden v termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA-701 v inertní atmosféře. U vzorků je stanovena vlhkost, obsah popela, elementární analýza, spalné teplo a výhřevnost před a následně po procesu. U vybraných vzorků jsou stanoveny stechiometrické výpočty. Dále jsou vybrané výsledné vzorky analyzovány na fytotoxicitu. Dosažené výsledky jasně dokazují, že reakční teplota má zásadní vliv na energetický obsah biouhlu. S rostoucí teplotou obou procesů torrefikace a hydrotermální karbonizace se spalné teplo a výhřevnost zvýšila. Ze všech torrefikovaných vzorků byla naměřena nejvyšší výhřevnost $25,84 \text{ MJ.kg}^{-1}$ u vzorku matoliny z modrých hroznů vinné révy při teplotě procesu $275 \text{ }^\circ\text{C}$.

Klíčová slova: biologicky rozložitelný odpad, výhřevnost, prvkové složení, fytotoxicita

Abstract: In recent years, waste biomass has been increasingly becoming an energy source. The utilization of biomass includes a number of potential treatments: thermochemical, physicochemical and biochemical. In the food industry, significant amounts of biodegradable wastes are produced which have to be quickly treated to not pose an environmental problem. Low-temperature torrefaction and hydrothermal carbonization technology are new methods for processing of low-energy biomass. This work will be aimed at the treatment of selected solid biodegradable wastes derived in fruit, vegetable and cereal production and subsequent processing. The biochar obtained with the selected methods will be considered as a substitute for fossil fuels and fertilizers. Based on a series of experiments it will be possible to assess the energy contribution and choose such appropriate procedural conditions under which the highest energy value of output products is achieved and other properties are optimized. The original sample will prepare by drying in forced air at ambient temperature and then will ground to size under 1 mm (cutting mill Retsch SM 100). Hydrothermal carbonization experiments will carry out in a pressure reactor vessel Berghof BR-300 (inner volume 400 ml, temperature regulation by Berghof BTC 3000). Torrefaction tests will carry out in a thermogravimetric programmable oven LECO TGA-701 under nitrogen atmosphere. Proximate and elemental composition, as well as calorific value will analyze in all samples. To express the influence of the treatments on combustion behaviour, stoichiometric combustion calculations will perform. The selected resulting products will also be analyzed for their phytotoxicity.

The results achieved clearly show that the reaction temperature has a major influence on the biochar content. With increasing temperature of both torrefication and hydrothermal carbonization processes, the gross calorific value and net calorific value increased.

Of all torrefied samples, the highest net calorific value (25.84 MJ.kg⁻¹) was measured for a grape blue pomace sample at a process temperature of 275 °C.

Key words: biodegradable waste, net calorific value, elemental analysis, phytotoxicity

Obsah

Prohlášení	ii
Poděkování	iii
Abstrakt	iv
Abstract	v
Obsah	vi
Seznam tabulek	x
Seznam obrázků	xii
Seznam zkratk	xv
1 Úvod	1
2 Přehled současného stavu	2
2.1 Obnovitelné zdroje energie – biomasa	2
2.2 Potenciální využití biomasy	5
2.2.1 <i>Potenciální využití biomasy v zahraničí</i>	5
2.2.2 <i>Potenciální využití biomasy v České republice</i>	6
2.3 Biomasa jako palivo	7
2.3.1 <i>Původ a zdroj tuhých biopaliv</i>	8
2.4 Charakteristika a vlastnosti biopaliv	11
2.4.1 <i>Spalné teplo, výhřevnost</i>	11
2.4.2 <i>Vlhkost</i>	12
2.4.3 <i>Prvkové složení</i>	13
2.4.4 <i>Prchavá hořlavina v palivu</i>	13
2.4.5 <i>Obsah popelovin</i>	13
2.4.6 <i>Struktura biomasy</i>	14
2.5 Technologie zpracování biomasy.....	16
2.5.1 <i>Kompostování</i>	17
2.5.2 <i>Anaerobní fermentace</i>	19

2.5.3	<i>Pyrolýza</i>	21
2.5.4	<i>Torrefikace</i>	22
2.5.5	<i>Hydrotermální karbonizace</i>	23
2.6	Problematika zpracování agroodpadů	24
2.6.1	<i>Vedlejší odpad ze zpracování citrusů</i>	24
2.6.2	<i>Vedlejší odpad ze zpracování vinné révy</i>	25
2.6.3	<i>Vedlejší odpad ze zpracování hlávkového zelí</i>	27
2.6.4	<i>Vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno</i>	27
2.6.5	<i>Vedlejší odpad z čištění potravinářské pšenice</i>	27
3	Cíle práce	29
4	Metodika práce	31
4.1	Předúprava vzorků.....	31
4.1.1	<i>Horkovzdušná sušárna Memmert UF30</i>	32
4.1.2	<i>Mlýn střížný Retsch SM 100</i>	32
4.1.3	<i>Laboratorní váhy Sartorius SP124 S</i>	33
4.2	Odpadní materiály	34
4.2.1	<i>Citrusová kůra</i>	34
4.2.2	<i>Matolína z hroznů vinné révy</i>	35
4.2.3	<i>Odpad z bílého hlávkového zelí</i>	36
4.2.4	<i>Vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno</i>	36
4.2.5	<i>Odpad z čištění potravinářské pšenice</i>	37
4.3	Zpracování a analýza vzorků.....	38
4.3.1	<i>Torrefikační zpracování vzorků, termogravimetrická analýza</i>	38
4.3.2	<i>Hydrotermálně karbonizační zpracování vzorků</i>	39
4.3.3	<i>Analyzátor LECO CHN628</i>	40
4.3.4	<i>Analyzátor LECO CHN628+S</i>	41
4.3.5	<i>Kalorimetr LECO AC-600</i>	42

4.3.6	<i>Vztahy pro výpočet stechiometrie</i>	43
4.3.7	<i>Metodika testu fytotoxicity</i>	46
5	Výsledky a diskuze	48
5.1	Zpracování citrusové kůry	48
5.1.1	<i>Pomerančová kůra 1</i>	48
5.1.2	<i>Pomerančová kůra 2</i>	50
5.1.3	<i>Grapefruitová kůra</i>	51
5.1.4	<i>Úbytky hmotnosti citrusové kůry během torrefikace</i>	53
5.1.5	<i>Stechiometrické výpočty</i>	54
5.2	Zpracování odpadu z vinné révy	57
5.2.1	<i>Matolina z bílých hroznů</i>	57
5.2.2	<i>Matolina z modrých hroznů</i>	59
5.2.3	<i>Třapiny z hroznů bílé odrůdy vinné révy</i>	60
5.2.4	<i>Úbytky hmotnosti matoliny z bílých, modrých hroznů a třapin z hroznů bílé odrůdy vinné révy během torrefikace</i>	62
5.2.5	<i>Stechiometrické výpočty</i>	63
5.3	Zpracování odpadu z bílého hlávkového zelí	66
5.3.1	<i>Torrefikace odpadu z bílého hlávkového zelí</i>	66
5.3.2	<i>Úbytky hmotnosti odpadu z bílého hlávkového zelí během torrefikace</i>	68
5.3.3	<i>Hydrotermální karbonizace odpadu z bílého hlávkového zelí</i>	68
5.3.4	<i>Stechiometrické výpočty</i>	71
5.4	Vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno	72
5.4.1	<i>Úbytky hmotnosti vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno během torrefikace</i>	74
5.4.2	<i>Stechiometrické výpočty</i>	74
5.5	Odpad z čištění potravinářské pšenice	75
5.5.1	<i>Úbytky hmotnosti odpadu z čištění potravinářské pšenice během torrefikace</i>	77

5.6	Test fytoxicity vzorků citrusové kůry	77
5.7	Test fytoxicity odpadu z vinné révy	79
6	Závěr.....	81
7	Literatura	85
8	Přílohy.....	99
8.1	Příloha A: Schéma průtoku plynů analyzátorů	99
8.2	Příloha B: Foto	101

Seznam tabulek

Tabulka 1. Hodnoty vlhkosti (%), obsah organické hmoty a živin (% sušiny) v surovinách vhodných do kompostu (Plíva et al., 2006)	19
Tabulka 2. Průměrné složení pomerančové kůry 1 (PK 1) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut.....	49
Tabulka 3. Průměrné složení pomerančové kůry 2 (PK 2) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut.....	50
Tabulka 4. Průměrné složení grapefruitové kůry (GP) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut.....	52
Tabulka 5. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování pomerančové kůry 1	55
Tabulka 6. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování pomerančové kůry 2	55
Tabulka 7. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování grapefruitové kůry.	56
Tabulka 8. Hmotnostní tok paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon	56
Tabulka 9. Průměrné složení matoliny z bílých hroznů (MB) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut.....	57
Tabulka 10. Průměrné složení matoliny z modrých hroznů (MM) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut	59
Tabulka 11. Průměrné složení třapin z bílých hroznů vinné révy (TŘ) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut	61
Tabulka 12. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování matoliny z bílých hroznů	64
Tabulka 13. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování matoliny z modrých hroznů	64
Tabulka 14. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování třapin	65
Tabulka 15. Hmotnostní tok paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon	65
Tabulka 16. Průměrné složení odpadu z bílého hlávkového zelí před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut	67
Tabulka 17. Průměrné složení odpadu bílého hlávkového zelí před a po hydrotermální karbonizaci při různých teplotách po dobu 30 minut	70

Tabulka 18. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování torrefikovaného bílého hlávkového zelí	71
Tabulka 19. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování bílého hlávkového zelí	71
Tabulka 20. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování mletého bílého hlávkového zelí.....	72
Tabulka 22. Průměrné složení vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut	73
Tabulka 23. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno	75
Tabulka 24. Hmotnostní tok paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon	75
Tabulka 25. Průměrné složení odpadu z čištění potravinářské pšenice před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut	76

Seznam obrázků

Obrázek 1. Uhlíkový cyklus (Saidur et al., 2011).....	7
Obrázek 2. Klasifikační schéma dřevních paliv podle původu a zdrojů v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (83 8202) kat. č. 74183 „Tuhá biopaliva – Specifikace a třídy paliv“ (Jevič et al., 2008)	9
Obrázek 3. Klasifikační schéma bylinné biomasy v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (Jevič et al., 2008)	10
Obrázek 4. Klasifikační schéma ovocné biomasy v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (Jevič et al., 2008)	10
Obrázek 5. Optimální průběh teploty v jednotlivých fázích kompostování (Roy et al., 2011)	18
Obrázek 6. Zjednodušené schéma anaerobní fermentace (Kára et al., 2007)	20
Obrázek 7. Schéma bioplynové stanice (zdroj: http://web2.mendelu.cz)	21
Obrázek 8. Horkovzdušná sušárna Memmert UF30 (zdroj: https://webshop.ats-net.com/1710-UF30/en)	32
Obrázek 9. Mlýn střížný Retsch SM 100 (zdroj: https://m.verkon.cz/mlyn-strizny-retsch-sm-100/).....	33
Obrázek 10. Laboratorní váha Sartorius SP124 S (foto autorka)	33
Obrázek 11. Pomerančová kůra (zleva), grapefruitová kůra (foto autor)	34
Obrázek 12. Pomerančová kůra po úpravách (zleva), grapefruitová kůra po úpravách (foto autorka).....	35
Obrázek 13. Vzorky po úpravách: matolina z bílých hroznů odrůdy Ryzlink Vlašský (zleva), matolina z modrých hroznů odrůdy Modrý Portugal, třapiny z hroznů vinné révy odrůdy Ryzlink Vlašský (foto autorka).....	35
Obrázek 14. Odpad z bílého hlávkového zelí ihned po čištění (foto autorka)	36
Obrázek 15. Vzorek odpadu bílého hlávkového zelí po úpravách (foto autorka)	36
Obrázek 16. Odebraný odpad ze zpracování kukuřice na zrno (foto autorka)	37
Obrázek 17. Vzorek odpadu ze zpracování kukuřice na zrno po úpravách (foto autorka)	37
Obrázek 18. Vzorek odpadu z čištění potravinářské pšenice (foto autorka).....	37
Obrázek 19. Termogravimetrický analyzátor LECO TGA-701 (foto autorka).....	38
Obrázek 20. Reaktor Berghof s regulátorem BTC3000 (foto autorka).....	39
Obrázek 21. Analyzátor LECO CHN628+S (zleva), Analyzátor LECO CHN628 (foto autorka).....	40

Obrázek 22. Ruční příprava vzorku před analýzou.....	41
Obrázek 23. Spalovací lodička (zdroj: https://www.labtech.eu/spotrebni-material/).....	42
Obrázek 24. Kalorimetr LECO AC-600 (foto autorka)	42
Obrázek 25. Slisovaný vzorek – tableta (foto autorka).....	42
Obrázek 26. Sestavení spalovací bomby (foto autorka).....	43
Obrázek 27. Inkubátor Memmert ICP (foto autorka).....	47
Obrázek 28. Hmotnostní výtěžnost pomerančové kůry 1 při různých teplotách v závislosti na čase	53
Obrázek 29. Hmotnostní výtěžnost pomerančové kůry 2 při různých teplotách v závislosti na čase	54
Obrázek 30. Hmotnostní výtěžnost grapefruitové kůry při různých teplotách v závislosti na čase	54
Obrázek 31. Hmotnostní výtěžnost matoliny z bílých hroznů při různých teplotách v závislosti na čase	62
Obrázek 32. Hmotnostní výtěžnost matoliny z modrých hroznů při různých teplotách v závislosti na čase	63
Obrázek 33. Hmotnostní výtěžnost třapin z hroznů bílé odrůdy vinné révy při různých teplotách v závislosti na čase	63
Obrázek 34. Hmotnostní výtěžnost odpadu bílého hlávkového zelí při různých teplotách v závislosti na čase	68
Obrázek 35. Hmotnostní výtěžnost vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno při různých teplotách v závislosti na čase.....	74
Obrázek 36. Hmotnostní výtěžnost odpadu z čištění potravinářské pšenice při různých teplotách v závislosti na čase	77
Obrázek 37. Fytotoxický vliv výluhu zkoumaného substrátu citrusové kůry na klíčivost rostlin	78
Obrázek 38. Kontrolní varianta testu fytotoxicity	79
Obrázek 39. Fytotoxický vliv výluhu zkoumaného substrátu matoliny z bílých, modrých hroznů a třapin na klíčivost rostlin	80
Obrázek 40. Schéma průtoku plynů přídavného modulu pro síru analyzátoru LECO CHN628	99
Obrázek 41. Schéma průtoku plynů analyzátoru LECO CHN628	100

Obrázek 42. Matolina z bílých hroznů odrůdy Ryzlink Vlašský ihned po vylisování (foto autorka).....	101
Obrázek 43. Matolina z modrých hroznů odrůdy Modrý Portugal ihned po vylisování (foto autorka).....	101
Obrázek 44. Třapiny z hroznů bílé odrůdy Ryzlink Vlašský (foto autorka).....	102
Obrázek 45. Odběr třapin z hroznů bílé odrůdy Ryzlink Vlašský (foto autorka).....	102
Obrázek 46. Výsledný biouhel čerstvého odpadu bílého hlávkového zelí po hydrotermální karbonizaci při teplotě procesu 180 °C, době procesu 30 minut (průměr tácku 10 cm) (foto autorka).....	103
Obrázek 47. Výsledný biouhel čerstvého odpadu bílého hlávkového zelí po hydrotermální karbonizaci při teplotě procesu 225 °C, době procesu 30 minut (průměr tácku 10 cm) (foto autorka).....	103

Seznam zkratek

Zkratky	Jednotky	Popis
A	% hm.	obsah popela
C	% hm.	uhlík
CaCO ₃		uhličitan vápenatý
CaO		oxid vápenatý
CEN		European Committee for Standardization (Evropský výbor pro normalizaci)
cm		centimetr, jednotka délky
CO ₂		oxid uhličitý
CO ₂ max	% vol.	koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách
ČSN		Česká státní norma
ČSU		Český statistický úřad
EC		Evropská komise
EJ		exajoule, jednotka práce a energie
FeCO ₃		uhličitan železnatý
FeO		oxid železnatý
g		gram, jednotka hmotnosti
GP		grapefruitová kůra
H	% hm.	vodík
ha		hektar, jednotka pro plošný obsah
H ₂ O		voda
kg		kilogram, jednotka hmotnosti
kk	%	klíčivost kontroly
kPa		kilopascal, jednotka tlaku
kv	%	klíčivost vzorku
kW		kilowatt, jednotka výkonu
IEA		International Energy Agency (Mezinárodní energetická agentura)

IK	%	index klíčivosti
ISO		International Organization for Standardization (Mezinárodní organizace pro standardizaci)
J		joule, jednotka práce a energie
L_{min}	$m^3 \cdot kg^{-1}$	teoretické objemové množství vzduchu pro dokonalé spalování
lk	mm	průměrná délka kořínku kontroly
lv	mm	průměrná délka kořínku vzorku
MB		matolina z bílých hroznů vinné révy
$MgCO_3$		uhličitan hořečnatý
MgO		oxid hořečnatý
ml		mililitr, jednotka objemu
MJ		megajoule, jednotka práce a energie
mm		milimetr, jednotka délky
MM		matolina z modrých hroznů vinné révy
N	% hm.	uhlík
NO_3		dusičnany
NV	% hm.	neprchavá hořlavina v palivu
O		kyslík
p	Pa	označení tlaku
Pa		jednotka tlaku
pH		vodíkový exponent
PK		pomerančová kůra
p. v.		původní vzorek
Q_i	$MJ \cdot kg^{-1}$	výhřevnost
Q_s	$MJ \cdot kg^{-1}$	spalné teplo
S	% hm.	síra
SO_4		sírany
s. v.		suchý vzorek
T		torrefikace
t	$^{\circ}C$	Teplota
TC		Technical Committees, (Technický výbor)

TŘ		třapiny z hroznů vinné révy
TWh		terawatthodina, jednotka energie
V	% hm.	prchavá hořlavina v palivu
v_{CO_2}	$m^3.kg^{-1}$	objemové množství CO_2
v_{H_2O}	$m^3.kg^{-1}$	objemové množství H_2O
v_{N_2}	$m^3.kg^{-1}$	objemové množství N_2
V_{sp}^s min	$m^3.kg^{-1}$	teoretické objemové množství suchých spalin
W	% hm.	obsah vlhkosti
WG		working group (pracovní skupina)
Wh		watthodina, jednotka energie

1 Úvod

V současném světě, kdy dochází ke klimatickým změnám a snižují se zásoby fosilních paliv, je třeba řešit řadu změn v oblasti energetiky. Z těchto důvodů se dostávají do popředí obnovitelné zdroje energie. Hlavním přínosem obnovitelných zdrojů energie je především to, že mají schopnost snižovat emise skleníkových plynů a znečištění životního prostředí.

Jedním z obnovitelných zdrojů energie je biomasa. Biomasa je dostupná v celé řadě zdrojů, jako jsou odpadní toky ze zemědělství, potravinářského průmyslu, dřeviny, travní materiály a energetické plodiny. Přeměněna biomasy na energii může být pomocí termochemických, biochemických reakcí a extrakce oleje z olejnatých semen. Výhodou biomasy je, že je uhlíkově neutrálním zdrojem energie. Využití biomasy jako paliva však omezují některé nevýhody, jako je její různorodost, nízká objemová hmotnost, vysoký obsah vlhkosti a nízká výhřevnost. Tyto nevýhody způsobují, že přeměna biomasy na výrobu tepla a energie je technologicky náročná. Na základě těchto skutečností mohou být tyto vlastnosti upraveny a zlepšeny termochemickou předúpravou biomasy.

V současnosti vzniká v potravinářském průmyslu značné množství odpadu, který zahrnuje zároveň i odpad ze zpracování ovoce, zeleniny a obilovin. Tento odpad je následně nejčastěji spalován, skládkován či zpracován anaerobní fermentací.

Vedle toho se nabízejí další možnosti finálního využití těchto agroodpadů z potravinářských provozů pro zpracování ovoce, zeleniny a obilovin. Jednou z těchto metod je torrefikace a hydrotermální karbonizace, které jsou určeny k produkci biouhlu za účelem energetického využití, pro půdní aplikace či jako surovina pro další zpracování v chemickém průmyslu.

Hlavní přínos této práce spočívá v nalezení takových procesních parametrů technologií torrefikace a hydrotermální karbonizace, za kterých by se nejlépe zhodnotily ještě dost málo probádané jednotlivé agroodpady z potravinářských provozů pro zpracování ovoce, zeleniny a obilovin na rozdíl od současnosti nejvíce rozšířených technologií jako je kompostování či anaerobní fermentace.

Všechny vzorky budou nejprve vysušeny proudem vzduchu bez ohřevu a dále upraveny střížným mlýnem na velikost 1 mm, aby bylo docíleno co největší efektivity použitých technologií. Především bude sledován energetický potenciál vzorků. Na vybraných vzorcích bude vyhodnocena míra toxicity substrátu pro půdní aplikace.

2 Přehled současného stavu

V současnosti je celosvětová produkce tuhého komunálního odpadu asi dvě miliardy tun ročně, a předpokládá se, že do roku 2025 vzroste produkce komunálního odpadu na tři miliardy tun ročně (Charles et al., 2009; Khalid et al., 2011). Odpadu, který vzniká ze zpracování ovoce a zeleniny je také mnoho. Tyto odpady obsahují 8-18 % pevných látek s celkovým obsahem těkavých látek 86-92 %. Organická složka odpadu obsahuje přibližně 75 % snadno biologicky rozložitelných látek (cukry a hemicelulózu), 9 % celulózy a 5 % ligninu (Bouallagui et al., 2005).

Potravinářský průmysl, včetně zpracování ovoce a zeleniny, produkuje značné množství odpadu, které musí být řádně řešeno recyklací, spálením nebo skládkováním (Aguiar et al., 2008). Například každoročně v Itálii produkce džusů a koncentrované šťávy vytváří 1 milion tun odpadu z pomerančové kůry (Volpe et al., 2015). V roce 2010 pouze v Mexiku dosáhlo zpracování pomerančů zhruba 4 milionu tun, z nichž 40 % (asi 1,6 milionu tun) je vlhký odpad z pomerančů, což odpovídá přibližně 800 000 tunám suchého odpadu (Lopez-Velazquez et al., 2013).

V České republice zpracování biomasy a odpadu z biomasy podléhá legislativě. Na biologicky rozložitelný odpad se vztahují legislativní požadavky (zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech) na jeho sběr a zákaz jeho ukládání na skládky (vyhláška č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady) vystávají stále nové otázky pro finální zpracování vybraných agroodpadů. Biologicky rozložitelné odpady z hlediska legislativy také podléhají řadě omezení. Především záleží na tom, zda tento odpad přišel do styku s produkty živočišného původu. Jestliže ano, nakládá se s odpadem dle nařízení ES č. 1069/2009. Jinak je nezbytné se plně řídit vyhláškou č. 341/2008 Sb., která upravuje zejména použití bioodpadů v kompostování a produkci bioplynu.

2.1 Obnovitelné zdroje energie – biomasa

Z hlediska historie existují důkazy založené na kresbách v jeskyních, kde bylo uhlí – fosilní palivo, člověkem používáno k vytápění. Existence dalších fosilních paliv je známá již tisíce let (Abbasi & Abbasi, 2011). Nicméně až do 18. století byla biomasa hlavním potřebným palivem, především ve formě dřeva. V následujících stoletích začala dominovat fosilní paliva. Nejprve uhlí a poté benzín, nafta a zemní plyn. Přesto je dodnes biomasa ve formě palivového dříví nadále hlavním zdrojem energie, zejména v rozvojových zemích (Abbasi & Abbasi, 2010). Dominance výroby energie z fosilních paliv (uhlí, ropa a plyn)

a exponenciální nárůst populace v posledních desetiletích vedly k rostoucí poptávce po energii, což má za následek globální změny spojené s rychlým růstem emisí oxidu uhličitého do ovzduší (CO₂) (Owusu & Asumadu-Sarkodie, 2016). Změna klimatu se stala jedním z největších problémů 21. století. Následným dopadům lze zabránit, bude-li snaha změnit současný energetický systém. Obnovitelné zdroje energie mají klíčový potenciál k potlačení emisí skleníkových plynů z výroby energie z fosilních paliv a tím tak ke zmírnění změny klimatu (Edenhoder et al., 2011).

Obnovitelné zdroje energie jsou v současné době velmi diskutovaným tématem. Lze je jednoduše charakterizovat jako zdroje, které mají schopnost obnovovat se přírodními procesy a které jsou v podstatě nevyčerpatelné (Goldemberg & Teixeira Coelho, 2004). V globálních podmínkách nejčastěji hovoříme o energii vody, biomasy, slunce, větru a prostředí (Oravová, 2010).

Využívání obnovitelných zdrojů energie má ve srovnání s konvenčními neobnovitelnými zdroji různé přednosti, které se však mnohdy obtížně vyčíslují penězi. Jedná se zejména o příznivější vlivy na životní prostředí, například nižší míru znečištění a emisí skleníkových plynů, úspory neobnovitelných přírodních zdrojů, menší míru poškození ekosystémů a krajiny či nižší rizika závažných havárií. Vedle zlepšení životního prostředí mají obnovitelné zdroje také ekonomické a sociální přínosy – jejich rozvoj přispívá ke zvýšení energetické soběstačnosti obcí, regionů i států, přináší nová pracovní místa a ekonomický rozvoj v regionech (Srdečný et al., 2009).

Pro Českou republiku jsou nejdůležitější závazky přijaté v rámci Evropské unie, které jdou nad rámec Kjótské dohody. Jedná se především o takzvaný klimaticko-energetický balíček (přijatý v prosinci 2008), kterým si Evropská unie stanovila tyto cíle do roku 2020:

- snížení emisí skleníkových plynů o 20 % (resp. 30 %, pokud bude dosaženo mezinárodní dohody) oproti roku 1990;
- zvýšení energetické účinnosti v oblasti výroby i spotřeby energií o 20 %;
- dosažení 20% podílu energie z obnovitelných zdrojů na konečné spotřebě do roku 2020 (pro Českou republiku byl stanoven cíl 13 %);
- zvýšení podílu biopaliv v dopravě alespoň na 10 % ve všech členských státech (podmínkou je využití biopaliv II. generace, která se nevyrábějí z potravinářských surovin. (Srdečný et al., 2009).

Termín biomasa (z řečtiny bio – život, masa – hmota) se vztahuje na nefosilní a biologicky rozložitelný organický materiál pocházející z rostlin, zvířat a mikroorganismů

(Demirbas, 2009). Biomasa zahrnuje produkty, vedlejší produkty, zbytky a odpad z odvětví zemědělství, lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví, jakož i nefosilní a biologicky odbouratelné organické frakce průmyslových a komunálních pevných odpadů. Biomasa také zahrnuje plyny a kapaliny získané z rozkladu nefosilních a biologicky odbouratelných organických materiálů (Demirbas, 2009). Biomasa může být výsledkem záměrné výrobní činnosti v zemědělství a lesnictví. Je nejstarším využívaným zdrojem energie lidmi. Efektivní a hospodárné využití biomasy má minimální negativní vliv na životní prostředí (Jevič et al., 2008). Od doby Promethea až po současnost bylo nejčastějším způsobem zachování energie z biomasy přímým spálením, vyráběním tepla, páry a elektřiny. Nicméně pokroky v posledních letech ukázaly, že jsou mnohem účinnější a šetrnějších způsobů využití biomasy. Biomasa se například může přeměnit na kapalná paliva či zplyňovat za účelem výroby hořlavých plynů. Některé plodiny jsou obzvláště vhodné pro výrobu energie, zároveň jsou i za tímto účelem pěstovány.

Veškerá biomasa je tvořena zelenými rostlinami, které přeměňují sluneční energii na rostlinný materiál prostřednictvím fotosyntézy. Fotosyntéza je základní proces probíhající v biomase, při kterém je energie zachycena a uložena v chemických vazbách, tkáních živých rostlin. Fotosyntéza je reakce fixace uhlíku a elektrochemická redukce oxidu uhličitého (Demirbas, 2009). Biomasa obsahuje různé množství celulózy, hemicelulózy, ligninu a malé množství lipidů, bílkovin, jednoduchých cukrů a škrobů. Obsahuje také anorganické složky a zlomek vody. Mezi těmito sloučeninami jsou tři hlavní složky – celulóza, hemicelulóza a lignin. Kombinace celulózy, hemicelulózy a ligninu se nazývá „lignocelulóza“, která zahrnuje přibližně polovinu rostlinné hmoty produkované fotosyntézou a představuje nejhojnější obnovitelný organický zdroj na Zemi (Zhang et al., 2010). Celulóza je nejzastoupenější složkou lignocelulózových materiálů, následuje hemicelulóza a lignin. Vzhledem k tomu, že celulóza a hemicelulóza jsou makromolekuly složené z různých cukrů, lignin je aromatický polymer syntetizovaný ze sloučenin fenylypropanoidu (Saidur et al., 2011).

Ve srovnání s ostatními palivy na bázi uhlíku má biomasa nízký obsah popela a vysokou reaktivitu. Spalování biomasy představuje sérii chemických reakcí, kdy uhlík se oxiduje na oxid uhličitý a vodík se oxiduje na vodu. Nedostatek kyslíku vede k neúplnému spalování. Požadavky na množství vzduchu závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech paliva (Baskar et al., 2012).

Veškerá biomasa Země se nachází v tenké vrstvě povrchu nazývané biosféra. Představuje tak pouze jen malý zlomek celkové hmotnosti Země, ale pro člověka je obrovským zdrojem zásoby energie – jako palivo a jako potravina. Biomasa má několik potenciálních výhod ve srovnání s jinými obnovitelnými zdroji energie (Baskar et al., 2012). Jednou z hlavních výhod je, že ji lze použít jako zdroj tepla, elektřiny a na kombinaci výroby tepla a elektřiny. Je možné vyrábět kontinuální energii, nejsou tak problémy s přerušáním. Je také regulovatelná, takže může být upravena tak, aby vyhovovala poptávce. Biomasa může být aplikována do domácích systémů o výkonu 50 kW i středních elektráren s výkonem 500 kW (Demirbas, 2009).

Z hlediska legislativy existuje několik definic biomasy, níže jsou uvedeny dvě z nich:

- dle definice uložené směrnicí 2001/77/EC se biomasou rozumí biologicky rozložitelná část výrobků, odpadů a zbytků ze zemědělství (včetně rostlinných a živočišných látek), lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví a rovněž biologicky rozložitelná část průmyslových a komunálních odpadů;
- dle definice dané dokumentem nařízení vlády č. 352/2002 Sb. se biomasou (v kontextu materiálu vhodného pro spalování) rozumí rostlinný materiál, který lze použít jako palivo pro účely využití jeho energetického obsahu, pokud pochází ze zemědělství, lesnictví, nebo z potravinářského průmyslu, z výroby surové buničiny a z výroby papíru z buničiny, ze zpracování korku, ze zpracování dřeva s výjimkou dřevního odpadu, který obsahuje halogenované organické sloučeniny nebo těžké kovy, protože byly ošetřeny látkami na ochranu dřeva nebo nátěrovými hmotami, a dřevní odpad pocházející ze stavebnictví (Jakubes et al., 2006).

2.2 Potenciální využití biomasy

2.2.1 Potenciální využití biomasy v zahraničí

Biomasa se řadí ke čtvrtému zdroji energie na světě a představuje přibližně 14 % světové konečné spotřeby energie, představuje vyšší podíl než uhlí (12 %) a je srovnatelná s podílem plynu (15 %) a elektřiny (14 %). Biomasa je hlavním zdrojem energie v mnoha rozvojových zemích (Demirbas, 2005; Szyszlak-Bargłowicz et al., 2012) Z hlediska historie biomasa byla vždy hlavním zdrojem energie a to především za účelem topení či vaření. V současnosti zajišťuje energie z biomasy mezi 10 a 14 % světové energie, s potenciálem poskytnout

až mezi 30–40 %. Energie z biomasy umožňuje mnohočetné energetické, environmentální a sociálně-ekonomické výhody, moderní i tradiční, od elektřiny, tepla až po pohonné hmoty (Rosillo-Calle, 2016).

Energie z biomasy se může významně podílet na celosvětové energetické poptávce, i když s geografickými rozdíly a to proto, že světové přírodní zdroje jsou nerovnoměrně rozloženy (Ioelovich, 2015).

Existuje mnoho scénářů zaměřujících se na zásobování energií z biomasy od několika EJ (1 EJ = 1018 J) po téměř 1200 EJ (IEA 2012; Slade et al., 2014; Smeets et al., 2007). Podle referenčního scénáře Mezinárodní energetické agentury (IEA) je očekáván nárůst využití obnovitelných zdrojů energie v globálním měřítku o cca 1,8 % ročně ze 58,62 EJ v roce 2003 na téměř 96,30 EJ v roce 2030, což je nárůst přibližně o 60 %. Na tomto nárůstu by se měla podílet z velké části biomasa, zejména její využití v moderních technologiích. Podle referenčního scénáře IEA se do roku 2030 počítá se ztrojnásobením výroby elektrické energie z biomasy. Podíl biopaliv v dopravě by se měl zvýšit z 0,6 % v r. 2003 na 1,6 % v roce 2030 (Jakubes et al, 2006). Podle údajů odborné literatury a expertních odhadů je možné současný podíl biomasy na světové úrovni dodávek primárních zdrojů energie zvýšit do roku 2050 dvakrát až šestkrát. Předpokladem je vytvoření udržitelného rámce pro regionální využívání zemědělské půdy a lesního potenciálu, a zamezení potenciálního konfliktu mezi potřebným růstem potravinové výroby pro zajištění rostoucí populace na planetě a energetickým využíváním půdy, omezenými zdroji vody a ochranou biodiverzity (Ministerstvo zemědělství ČR, 2012).

2.2.2 Potenciální využití biomasy v České republice

V České republice biomasa představuje přibližně 80 % z celkově využitelného potenciálu obnovitelných zdrojů. Význam biomasy již několik let pozvolna narůstá. Výroba elektřiny z obnovitelných zdrojů energií vzrostla z 2,6 TWh za rok 2004 na 8,1 TWh, za rok 2012. Na hrubé domácí spotřebě elektřiny tvoří již 11,43 %. Zemědělství patří k podstatným produkčním oblastem bioenergetiky. Dostupný půdní potenciál představuje pro Českou republiku důležitou hospodářskou zdrojovou základnu s možnou produkcí až 75 % energetické biomasy.

Podle Akčního plánu Ministerstva zemědělství pro biomasu v ČR pro období 2012-2020 je v zemědělství potenciál biomasy tvořen hlavně biomasou z orné půdy (40 %) a vedlejšími produkty (44 %). Nezanedbatelný energetický přínos má také biomasa z trvalých travních porostů ve výši 16 %, přičemž je zohledněno, že asi 380 tis. ha trvalých travních

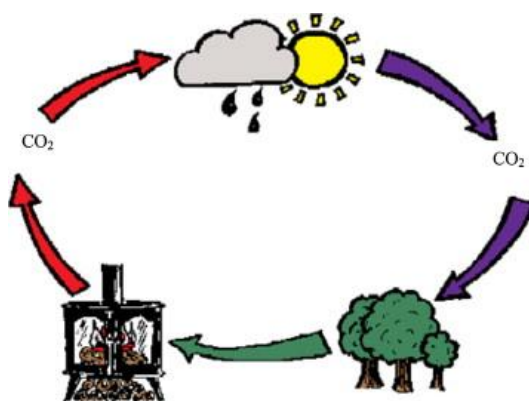
porostů se nebude, zejména z environmentálních důvodů, využívat ani pro potravinovou produkci, ani pro výrobu biomasy k energetickým účelům (Ministerstvo zemědělství, 2013).

2.3 Biomasa jako palivo

Biomasa je jedním z nejčastějších zdrojů energie, zejména na venkově či v rozvojových zemích, kde je často jediným dostupným zdrojem energie i z hlediska financí (Demirbas, 2004). Biomasa je obnovitelný zdroj energie s velmi specifickými vlastnostmi. Ve srovnání s jinými obnovitelnými technologiemi, jako je sluneční nebo větrná energie, má biomasa jen málo problémů se skladováním energie; v jistém smyslu je biomasa akumulována. Biomasa je navíc univerzálním palivem, ze kterého může být vyráběn bioplyn, kapalná paliva a elektřina (Kopetz, 2007).

Biomasa je někdy klasifikována jako hořlavý materiál, který lze použít jako zdroj energie. Nazývá se obnovitelným zdrojem energie, protože její zásoby jsou neomezené. (Saidur et al., 2011).

Energie obsažená v biomase původně pochází ze slunce. Fotosyntézou se oxid uhličitý ze vzduchu přeměňuje na jiné molekuly obsahující uhlík (např. cukry atd.) v rostlinách. Tyto cukry se nazývají uhlohydráty a ukládají se do rostlin. Takto vzniklá energie se označuje jako bioenergie (Demirbas, 2004). Biomasa je uhlíkově neutrální zdroj energie. Pokud je biomasa spálena či přeměněna na jiné druhy paliv, jako jsou pevná, kapalná a plynná (například uhlí, etanol, metan), uhlík z biomasy reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého, který se uvolňuje do atmosféry (Abbasi & Abbasi, 2010). Při úplném spálení se množství produkovaného oxidu uhličitého rovná množství, které bylo odebráno z atmosféry během fáze růstu. Nedochozí tak k přidávku CO_2 . Tento proces je známý jako uhlíkový cyklus nebo nulové emise (obr. 1) (García et al., 2019; Sultana & Kumar, 2011).



Obrázek 1. Uhlíkový cyklus (Saidur et al., 2011)

Na rozdíl od spalování fosilních paliv, kdy dochází k uvolnění a přidávání CO₂ do atmosféry (Sami et al., 2001). Spalování odpadní biomasy přináší další zmírnění skleníkových plynů a to tím, že nedochází k uvolňování CH₄ během následného skládkování odpadní biomasy (Hein & Bemtgen, 1998). Předpokládá se, že CH₄ má 21krát větší vliv než CO₂ z hlediska globálního oteplování. Většina paliv z biomasy navíc také obsahuje velmi malé množství dusíku a síry (Sami et al., 2001), což vede k nízkým emisím NO_x a SO₂ během spalování (Stelte et al., 2011).

2.3.1 Původ a zdroj tuhých biopaliv

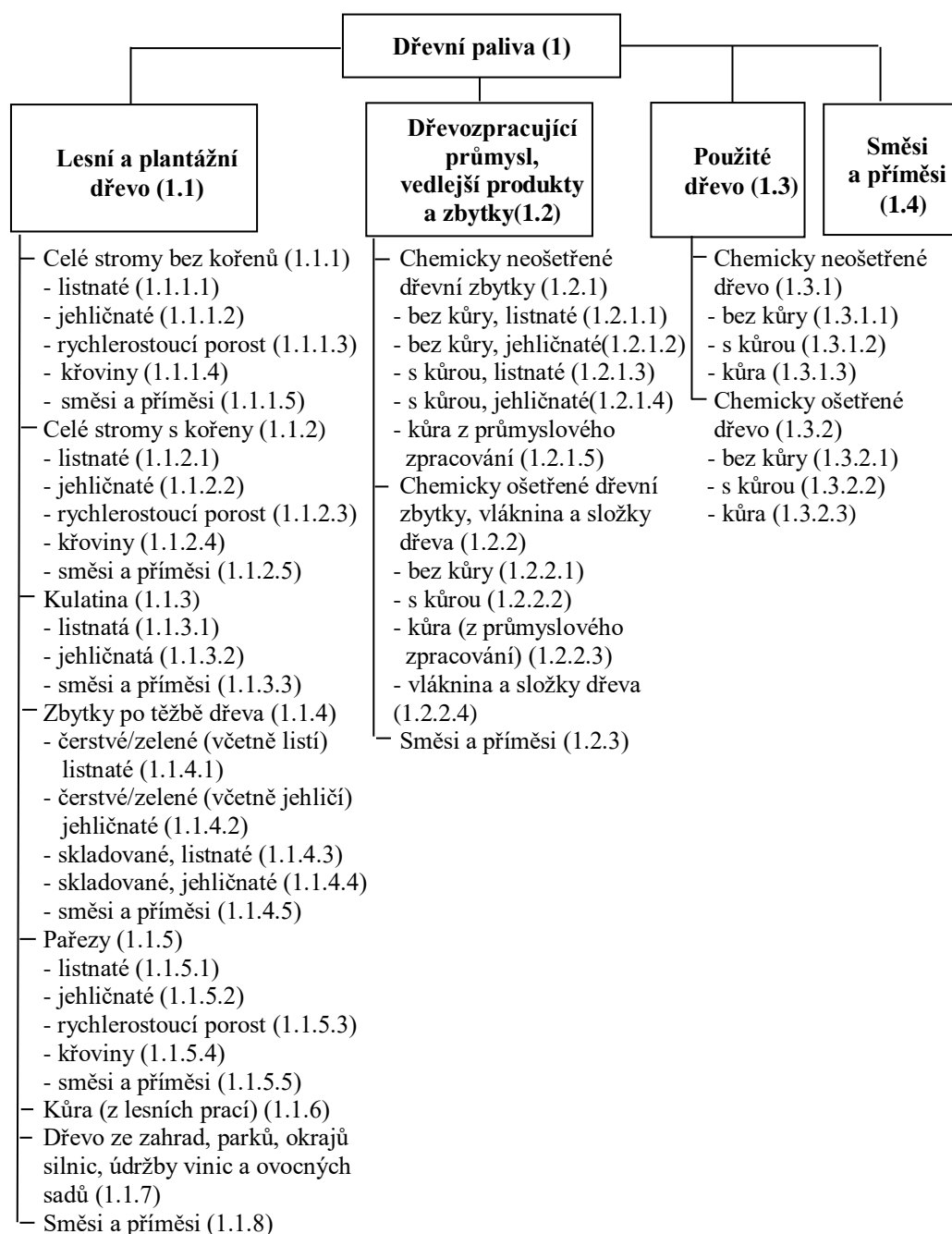
Tuhá biopaliva lze charakterizovat podle původu, zdrojů, vlastností a hlavních obchodovatelných forem. Podle původu je možné tuhá biopaliva rozčlenit do těchto hlavních skupin:

- dřevní biomasa – stromy, keře, křoviny;
- bylinná biomasa – zrniny, obiloviny;
- ovocná biomasa – sadové a zahradní ovoce, průmysl zpracovávající ovoce, vedlejší produkty a zbytky;
- směsi a příměsi – různé biomasy, vznik mícháním biomasy, může být úmyslné (směsi) nebo neúmyslné (příměsi).

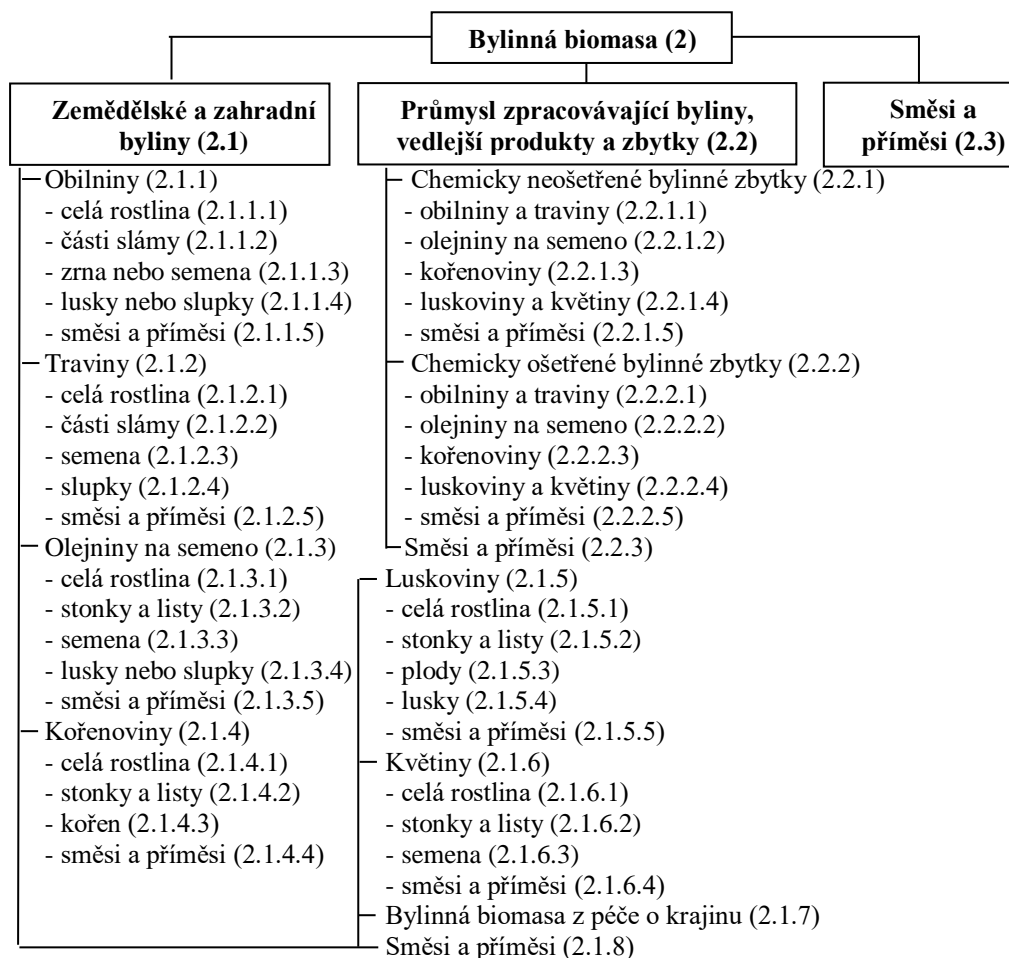
Podle původu a zdroje lze také oblast tuhých biopaliv klasifikovat v souladu s technickými normami. Technické normy pro tuhá biopaliva zahrnují pět pracovních skupin (WG):

- CEN/TC 335/WG 1 Terminologie, definice a popis;
- CEN/TC 335/WG 2 Specifikace, třídění paliv a prokazování kvality;
- CEN/TC 335/WG 3 Vzorkování a úprava vzorků;
- CEN/TC 335/WG 4 Fyzikální a mechanické zkušební metody;
- CEN/TC 335/WG 5 Chemické zkušební metody (Malat'ák & Vaculík, 2008).

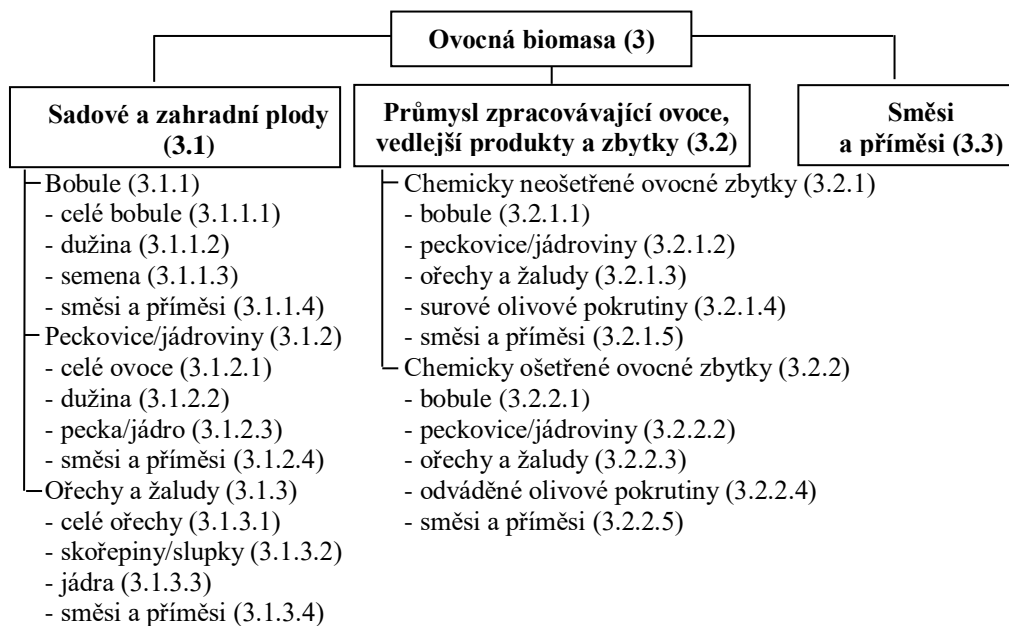
Na obrázcích 2 až 4 je uvedeno klasifikační schéma těchto paliv podle původu a zdrojů v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (83 8202) kat. č. 74183



Obrázek 2. Klasifikační schéma dřevních paliv podle původu a zdrojů v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (83 8202) kat. č. 74183 „Tuhá biopaliva – Specifikace a třídy paliv“ (Jevič et al., 2008)



Obrázek 3. Klasifikační schéma bylinné biomasy v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (Jevič et al., 2008)



Obrázek 4. Klasifikační schéma ovocné biomasy v souladu s ČSN P CEN/TS 14961 (Jevič et al., 2008)

2.4 Charakteristika a vlastnosti biopaliv

Mezi důležité vlastnosti biomasy především patří:

- spalné teplo Q_s (MJ.kg^{-1}), výhřevnost Q_i (MJ.kg^{-1});
- vlhkost W (% hm.);
- prvkové složení;
- prchavá a neprchavá hořlavina v palivu V (% hm.) a NV (% hm.);
- obsah popela A (% hm.).

Jakýkoli proces přeměny biomasy začíná analýzou jeho energetického obsahu, je uváděn v jednotkách MJ.kg^{-1} . Biomasa může být popsána na základě analýzy vlhkosti, následuje obsah popela v hořlavině. Závěrem je provedena analýza prvkového složení, která obsahuje: uhlík, vodík, kyslík, dusík a síru. Jiná charakterizace zahrnuje popis složení biomasy, jako je lignin, celulóza, hemicelulózy, uhlohydráty a obsah tuku. Pokud je biomasa tepelně upravována za přítomnosti nadměrného množství vzduchu (spalování) je celková energie uvolněná ve formě tepla označována jako výhřevnost (Nayeripour, 2011). Aby bylo možné určit chování rozkladu jakékoli biomasy, je nejprve třeba určit charakteristiky jednotlivých složek (Gronli et al., 2002).

Uhlík, vodík, dusík a síra, jsou hořlavými složkami paliva. Z těchto prvků se účastní vlastního spalování, tj. exotermických reakcí se vzdušným kyslíkem, pouze uhlík, vodík a síra. Kyslík z hořlaviny působí jako okysličovadlo. Dusík se jako jediná složka neúčastní spalování. Všechny tři základní složky paliva (voda, popel, hořlavina) jsou velmi důležitými činiteli při spalování a svými vlastnostmi ovlivňují nejen konstrukci spalovacího zařízení, ale i jeho provoz (Malat'ák & Vaculík, 2008; Khan et al., 2009).

2.4.1 Spalné teplo, výhřevnost

Při spalování se hořlavé látky paliva slučují s kyslíkem a vznikají produkty spalování, nazývané spaliny. Tento pochod je doprovázen uvolňováním určitého množství tepla, které se u tuhých a kapalných paliv vztahuje na hmotnostní jednotku kJ.kg^{-1} (za normálních podmínek: $t = 0^\circ\text{C}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$, označení m^3_{N}). V technické praxi se uvolněné teplo vyjadřuje jako spalné teplo Q_s nebo jako výhřevnost Q_i paliva (Malat'ák & Vaculík, 2008).

Výhřevnost je v praxi především více ovlivňována obsahem vody než druhem biomasy. U absolutně suché stébelné hmoty je například výhřevnost pouze asi o 6 % nižší než u sušiny dřevin. Pro výhřevnost sušiny je rozhodující látkové složení. Biomasa s vysokým obsahem ligninu má zpravidla vyšší výhřevnost než materiál obsahující převážně celulózu. Výhřevnost

samotného ligninu je při 28,8 MJ.kg⁻¹ o přibližně dvě třetiny vyšší než celulózy (přibližně 17,3 MJ.kg⁻¹). Výhřevnost tuhých biopaliv je také ekonomickým parametrem (Jevič et al., 2008). Výhřevnost biomasy se pohybuje v rozmezí 8–25 MJ.kg⁻¹, je to hodnota poměrně nízká v porovnání s výhřevností uhlí (25–30 MJ.kg⁻¹), naftou (40–45 MJ.kg⁻¹) či zemním plynem (50–55 MJ.kg⁻¹) (Franco & Giannini, 2005)

Závislost mezi spalným teplem Q_s a výhřevností Q_i lze vyjádřit vztahem podle ČSN 44 1352:

$$Q_i = Q_s - (0,02442 \cdot 1000) \cdot (W + 8,94 \cdot H) \quad (\text{kJ.kg}^{-1}, \text{kJ.m}^{-3}\text{N}); \quad (2.1)$$

kde: W je obsah vody v analytickém vzorku (%);
 8,94 koeficient pro přepočítání vodíku na vodu;
 H obsah vodíku v analytickém vzorku (%);
 0,02442 hodnota, která odpovídá energii spotřebované na ohřev a vytápění 1 % vody při teplotě 25°C.

Přepočítání výhřevnosti Q_i při obsahu veškeré vody (W_t) na jiný obsah veškeré vody (W_{ii}) se provádí podle vzorce:

$$Q_{in} = \frac{100 - (W_{ii})}{100 - (W_t)} \cdot (Q_i + 0,02442 \cdot (W_t)) - 0,02442 \cdot (W_{ii}) \quad (\text{kJ.kg}^{-1}, \text{kJ.m}^{-3}\text{N}); \quad (2.2)$$

kde: (W_{ii}) je obsah veškeré vody, na kterou se provádí přepočítání (%);
 (W_t) obsah veškeré vody v původním vzorku (%);
 Q_i výhřevnost původního vzorku (kJ.kg⁻¹, kJ.m⁻³N).

Spalné teplo lze nejpřesněji určit měřením v kalorimetrech (ČSN 44 1352). Spalné teplo a výhřevnost je v technické praxi určeno výpočtem, k čemuž se využívá výsledků celkové (elementární) nebo technické (immediatní) analýzy paliva (Malat'ák & Vaculík, 2008).

2.4.2 Vlhkost

Obsah vody v biomase neboli vlhkost, je jedním ze základních parametrů, který ovlivňuje materiál pro spalování. Voda je nehořlavou složkou paliva, snižuje jeho tepelnou hodnotu, je tedy v palivu nežádoucí. Obsah vody v biomase určuje kvalitu spalovacího procesu. Cílem je získat palivo s nejnižším obsahem vlhkosti. Vlhkost závisí na tom, z jakých zdrojů je biomasa získávána.

Vlhkost v tuhých palivech může být v širokém rozmezí od 0 % do 60 %. U některých druhů biomasy, např. rašeliny, může obsah vody v jejím původním stavu přesahovat i 90 % (Malat'ák & Vaculík, 2008).

Palivo z dřevozpracujícího průmyslu se obvykle vyznačuje vyšší vlhkostí než palivo vzniklé zemědělskou činností. Důležitým rozdílem ve vyjadřování vlhkosti je, zdali se jedná o dřevozpracující průmysl, nebo energetické využití.

Obsah vlhkosti se stanoví sušením zváženého množství vzorku v otevřeném kelímku udržovaném při teplotě 110 °C v horkovzdušné sušárně po dobu jedné hodiny. Vzorek biomasy se nejdříve rozemele na jemný prášek, takto připravený vzorek se dále uchovává pro stanovení prvkové analýzy (Nautiyal et al., 2016).

2.4.3 Prvkové složení

Analýza prvkového složení je důležitá pro stanovení základních elementárních prvků (uhlík, vodík, dusík, síra). Prvková analýza je také užitečná pro výpočet výhřevnosti. Nicméně, vzorky musí být před analýzou vysušeny. Dusík a síra jsou obvykle zanedbatelné (Nautiyal et al., 2016).

2.4.4 Prchavá hořlavina v palivu

Další důležitou hodnotou, z hlediska spalovacího procesu, je obsah a průběh uvolňování prchavé hořlaviny z paliva. Prchavá hořlavina je množství plynné látky, která se uvolní z hořlaviny paliva při jeho zahřívání za nepřístupu vzduchu.

Je také součástí celkové hořlaviny obsažené v palivu. Prchavou hořlavinu tvoří plynné hořlavé látky, které se z paliva uvolňují při zahřátí na určitou teplotu. Hoření prchavé hořlaviny se jeví jako plamen. Způsob stanovení prchavé hořlaviny v palivu určuje ČSN 44 1351 (Malat'ák & Vaculík, 2008). Obsah prchavé hořlaviny závisí na geologickém stáří paliva. Čím je palivo geologicky mladší, tím má vyšší obsah prchavé hořlaviny. Nejméně prchavého podílu mají antracity a černé uhlí. Jeho obsah se zvyšuje u hnědého uhlí a lignitů a nejvíce prchavé hořlaviny obsahují rašelina a dřevo (Trnobranský, 1996).

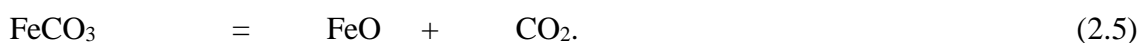
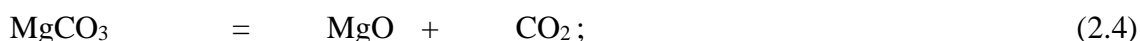
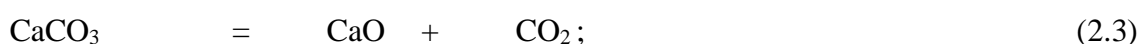
2.4.5 Obsah popelovin

Dalším velmi důležitým parametrem paliva je obsah popela, respektive jeho teplota tavení. Popel je podíl paliva, který se získá jeho dokonalým spálením. Vzniká z minerálních složek obsažených ve spalovaném palivu, které se nazývají popeloviny. Popeloviny jsou z větší části složeny z křemičitanů, uhličitanů, síranů a dalších sloučenin. Největší podíl

popelovin tvoří křemičitany hliníku (kaolinit), vápníku, hořčíku a železa, volný kysličník křemičitý, uhličitán vápenatý a železnatý, menší množství siřníků železa (pyritu) a nepatrné množství síranu vápenatého.

Spálením paliva v ohništi vznikne z popelovin tuhý zbytek, kterému se všeobecně, avšak ne zcela správně, říká popel. Popel je takový tuhý zbytek, který se získá dokonalým spálením tuhého paliva při teplotě 800 ± 25 °C v oxidační atmosféře. Přitom se popeloviny (původní minerální složky) rozkládají na těkavé zplodiny a netěkavý zbytek nebo uvolňují krystalovou vodu (Obroučka, 2001).

Uhličitany se rozkládají na oxid uhličitý a kovové oxidy:



Uvedené rozkladné procesy, za současného zpopelňování původních minerálních složek, mají za následek změny hmotnosti a jsou příčinou rozdílu hmotnosti původních popelovin a z nich vzniklých popelů stanovených laboratorně. Zpravidla bývá hmotnost popela menší než hmotnost popelovin. Oxidací některých vzniklých oxidů, tedy přidávkem kyslíku, se hmotnost popela může i zvětšit (Malat'ák & Vaculík, 2008).

Při spalování paliva se popeloviny teplem rozkládají v oxidační atmosféře a těkavé podíly přecházejí do spalín. Popel stejně jako voda je nežádoucí složkou paliva, jak z hlediska výhřevnosti, tak z hlediska chování paliva.

Obecně se dá říci, že obsah popela ve dřevě je ve srovnání s ostatními pevnými palivy velmi nízký. Ve dřevě se množství pohybuje v rozmezí 0,6–1,6 %, u kůry může ojediněle překročit 3 %. Vyšší obsah popela v kůře stromu než ve dřevě je zřejmě dán jejím větším znečištěním. Obsah popela v černém uhlí je v mezích 20–30 %, u hnědého uhlí může být toto množství i daleko větší (Zárybnická, 2015).

2.4.6 Struktura biomasy

Základní struktura biomasy se skládá z celulózy, hemicelulózy, ligninu a extrakčních látek. Tyto složky jsou velmi bohatým zdrojem uhlíku na Zemi (Nautiyal et al., 2016).

Tato lignocelulózová biomasa bez ohledu na svůj fyzický vzhled se skládá ze stejného chemického složení: celulóza (30–70 %), hemicelulóza (15–30 %), lignin (10–25 %)

a extrakty (Ahmat et al., 2018; Monlau et al., 2013). Každá biomasa obsahuje tyto chemické složky, jejich obsah se však v jednotlivých surovinách liší (Cuiping et al., 2004).

Extrakty slouží jako metabolity, energetické rezervy a ochranné látky proti mikrobiálním enzymatickým účinkům (Ahmat et al., 2018). Extrakty lze rozdělit do dvou širokých kategorií na základě jejich rozpustnosti: hydrofilní (ve vodě rozpustné) a lipofilní (rozpustné v nepolárních rozpouštědlech). Některé fenoly jsou však na hranici obou uvedených skupin (Quian, 2013). Hydrofilní extrakty zahrnují jednoduché cukry, jednoduché fenoly, stilbeny, lignany, flavonoidy a taniny. Zatímco vosky, tuky, mastné alkoholy, terpeny, steroly a estery sterylu jsou příklady lipofilních extraktů (Vek et al., 2016)

Lignin

Lignin je důležitou složkou dřevin zabezpečující dřevnatění buněčné stěny. Vyplňuje prostory v buněčné stěně mezi celulózou, hemicelulózou a pektinovými látkami, zejména v xylemových tracheidech, sklereidových buňkách a cévních prvcích. Jedná se o hydrofobní materiál, který činí buněčnou stěnu nepropustnou a tím zajišťuje účinný transport vody a živin do buněk (Henriksson, 2007). Zachycuje také uhlík v atmosféře a ukládá ho do živých tkání dřevin.

Celulóza

Celulóza je obsažena prakticky ve všech rostlinách jako hlavní stavební materiál. Celulóza je polysacharid s dlouhým řetězcem tvořený d-glukózovými jednotkami, spojenými β -1,4 glykosidickými vazbami (Khan et al., 2009; Cuiping et al., 2004). Má krystalickou strukturu a vysokou odolnost vůči kyselinám a zásadám. (Giudicianni et al., 2013). Celulóza je nejvyskytovanějším organickým polymerem na Zemi. Obsah buničiny v bavlněných vláknech činí 90 %, ve dřevě 40–50 %. Vzhledem k průmyslovému použití, je celulóza převážně získávána z dřevní buničiny a bavlny (Klemm et al., 2005).

Hemicelulóza

Hemicelulóza je komplexní, rozvětvená a heterogenní polymerní síť založená na pentostech jako je xylóza a arabinóza, hexózy jako glukóza, manóza a galaktóza a kyseliny cukrové. Nejdůležitější biologickou úlohou hemicelulózy je zpevnění buněčné stěny se vzájemným působením s celulózou a u některých typů stěn s ligninem. Zatímco celulóza je krystalická, silná a odolná vůči hydrolyze, hemicelulóza má amorfni strukturu s malou pevností. Je snadno hydrolyzována kyselinou nebo bází, stejně jako nesčetné množství hemicelulózových enzymů (Scheller & Ulvskov, 2010). Hemicelulóza může existovat

ve formě xylanů, xyloglukanů, mannanů a β -glukanů smíšené vazby (Giudicianni et al., 2013).

2.5 Technologie zpracování biomasy

Biomasa může být použita buď přímo jako palivo, nebo může být přeměněna na kapalinu nebo plynná paliva, která mohou být použita také jako surovina pro průmysl. Většina biomasy je v suchém stavu, proto ji lze spálit přímo za účelem tepla, páry nebo elektřiny. Na druhé straně další technologie přeměny biomasy využívají přirozené anaerobní procesy rozpadu k výrobě vysoce kvalitních paliv z biomasy (Mittal, 1996). Možné technologie přeměny biomasy pro získávání různých produktů z biomasy je do velké míry zařazena do těchto skupin: termochemické přeměny biomasy, biochemické přeměny biomasy, fyzikální a chemické přeměny biomasy. Procesy přeměny biomasy jednotlivých skupin jsou popsány níže.

Termochemické přeměny biomasy – suché procesy:

- pyrolýza;
- spalování;
- zplynování.

Biochemické přeměny biomasy – mokré procesy:

- metanové kvašení;
- alkoholové kvašení;
- kompostování;
- anaerobní fermentace pevných organických odpadů;
- výroba olejů a metylesterů;
- výroby etylalkoholu;
- esterifikace surových bioolejů.

Fyzikální a chemické přeměny biomasy:

- mechanické (lisování, briketování, paletování, drcení, mletí atd.);
- získávání odpadního tepla při zpracování biomasy (Jakubes et al., 2006).

Nyní budou popsány jednotlivé technologie pro zpracování odpadu z ovoce, zeleniny a obilovin související s problematikou této práce. Do této problematiky spadá: kompostování, anaerobní fermentace, pyrolýza, torrefikace a hydrotermální karbonizace.

Materiálové využití biologicky rozložitelných odpadů je na prvním místě v hierarchii postupů odpadového hospodářství pro nakládání s již vzniklým odpadem a je tedy preferováno před energetickým využitím či likvidací. Možnosti materiálového využití jsou zejména kompostování či biozplynování. Biozplynování resp. anaerobní fermentace je částečně materiálovým využitím a částečně energetickým využitím.

2.5.1 Kompostování

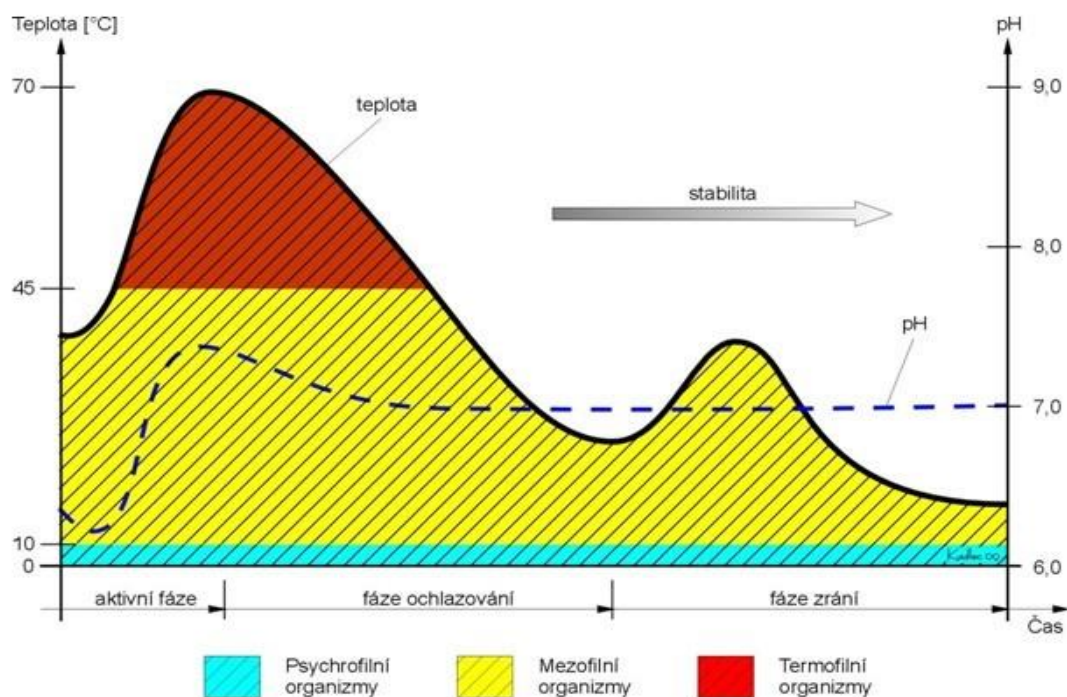
Termín „kompostování“ se používá k definování procesu řízeného biologického zrání v aerobních podmínkách. Jedná se o organickou hmotu živočišného či rostlinného původu. Materiál je rozložen na kratší molekulové řetězce. Stablnější, hygienický humus je bohatý a přínosný pro zemědělské plodiny (Sequi, 1996). Proces probíhá pomocí různých mikroorganismů působící v aerobním prostředí: bakterie, houby, aktinobakterie, řasy a prvoci, které se přirozeně podílejí na organické biomase nebo jsou uměle přidávány (Tuomela et al., 2000). Kompost je konečným produktem získaný procesem biologického rozkladu organické hmoty za určitých podmínek vlhkosti a teploty. Kompost lze použít na zlepšení kvality půdy nebo jako hnojivo. Proces je možné popsat touto rovnicí (2.6):



První fáze procesu kompostování začíná rozkladem nejsnadněji rozložitelných organických látek (cukry, organické kyseliny, aminokyseliny). Jedná se o termofilní fázi, která pokračuje vysokou rychlostí, doba trvání je mezi několika týdny až několika měsíci, v závislosti na charakteristice substrátu. Intenzivní provzdušňování nebo míchání kompostu je důležité k zajištění chlazení podkladu, ale také je důležité pro okysličení biomasy. K provzdušňování by mělo docházet jednou za 24 hodin, zároveň do 12 dnů by měla základka dosahovat teploty 60–65 °C. Další fáze kompostování je zahájena úmrtím velké části mikrobiální populace pro nedostatek dostupné potravy. Dále dochází k poklesu teploty a změny populace aktivních mikroorganismů z termofilních na mezofilní (Sequi, 1996).

Během mezofilní fáze se objevují aktinobakterie. Aktivně znehodnocují škrob, celulózu a ligninové sloučeniny nezbytné pro syntézu humusu. Hrají také základní roli při tvorbě humusu a produkci aromatické sloučeniny, které dávají konečnému produktu specifický

zápach dřevěné hmoty (Oreopoulou & Russ, 2007). Ve třetí fázi je kompost téměř vyzrálý. K dozrání dochází po 5 až 12 měsících od založení kompostu. Teplota klesá na hodnotu okolní teploty, zároveň kompost získává zemitou strukturu. Při použití kompostéru se doba vzniku kompostu snižuje až o polovinu. Na obrázku č. 5 je uveden optimální průběh teploty při kompostování v jednotlivých fázích.



Obrázek 5. Optimální průběh teploty v jednotlivých fázích kompostování (Roy et al., 2011)

Nejdůležitějšími prvky potřebnými pro mikrobiální rozklad jsou uhlík (C) a dusík (N). Uhlík poskytuje zdroj energie a stavební materiál, představuje 50% mikrobiální buněčné biomasy. Dusík je rozhodující složkou bílkovin, nukleové kyseliny, enzymů a koenzymů nezbytných pro buněčný růst a funkci. Jedním z důležitých faktorů ovlivňujících proces kompostování a vlastnosti konečného kompostu je poměr uhlík:dusík (C:N) (Kumar et al., 2010). Ideální poměr C:N pro kompostování je obecně považován přibližně 25-30:1. Pokud je třeba získat toto optimum, je nutné znát poměr C:N organických materiálů, které budou použity jako složky kompostu a namíchat je ve vhodném množství (Oreopoulou & Russ, 2007). Je-li poměr C:N kompostovaného materiálu menší než 10:1, organická hmota se rozkládá velmi rychle a mikrobiologická hmota je dobře využitelná. Nízký poměr C:N vede k uvolňování dusíku ve formě amoniaku (Plíva et al., 2006). Toto pravidlo platí

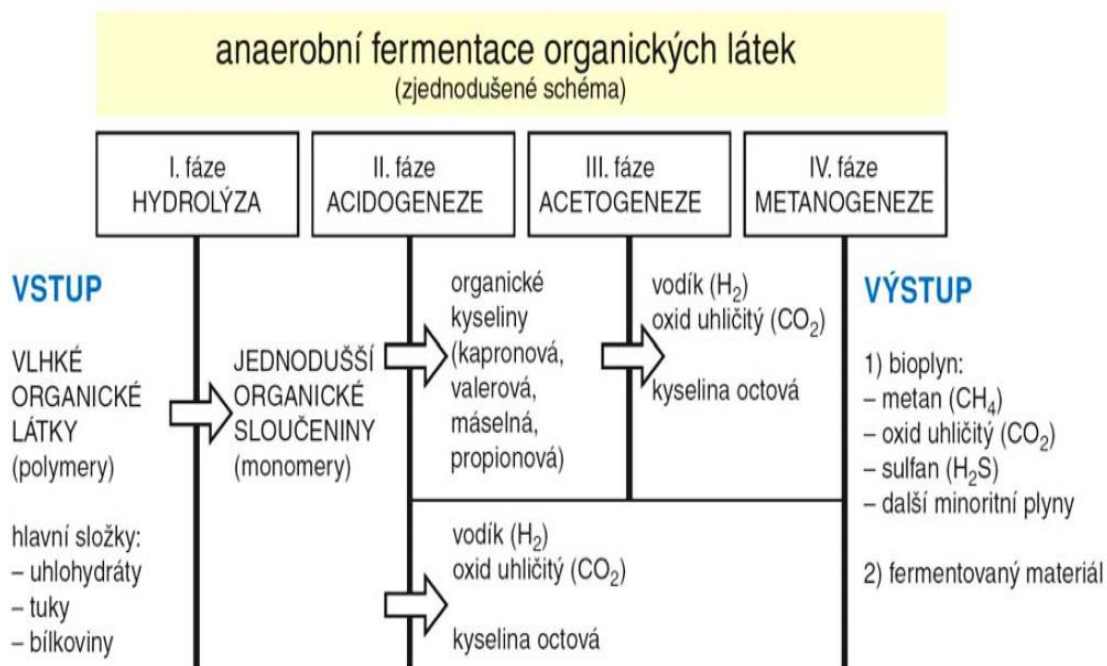
především při zásaditém pH. Ztráty dusíku s nízkým poměrem C:N u kompostovaného materiálu v rozmezí 9:1 až 12:1 se pohybují mezi 37 až 60 %. V opačném případě, pokud je poměr C:N nad 50:1 se organická hmota rozkládá velmi pomalu. Tabulka č. 1 znázorňuje vybrané suroviny vhodné ke kompostování v příslušném poměru C:N.

Tabulka 1. Hodnoty vlhkosti (%), obsah organické hmoty a živin (% sušiny) v surovinách vhodných do kompostu (Plíva et al., 2006)

Surovina	Vlhkost (%)	C (% sušina)	N (% sušiny)
Odpad zeleniny	80-90	44-45	1,5-2,5
Kuchyňský odpad	65-80	37-44	1,2-2,3
Výlisky z ovoce	65-87	39-46	0,1-0,6
Listí	15-40	44-47	0,9-1,5
Nať bramborová	25-60	44-46	0,7-0,8
Sláma obilovin	13-20	46-48	0,4-0,6
Stromová kůra	40-70	47-52	0,2-0,4

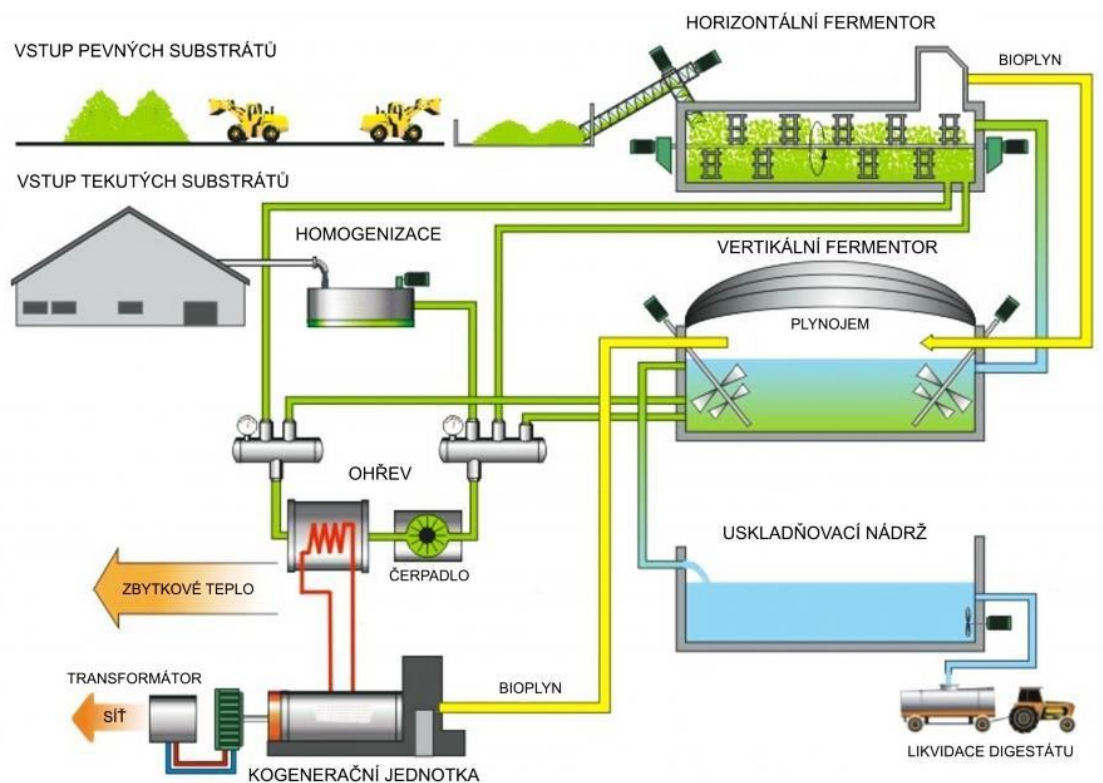
2.5.2 Anaerobní fermentace

Fermentační technologie, jako jedna z metod pro zpracování biologicky rozložitelných odpadů, je považována za jednu z náročnějších metod, především vzhledem k požadavkům na stavební a technické vybavení (Ward et al., 2008). Tento procesu se skládá z mnoha dílčích na sebe navazujících fyzikálních, fyzikálně-chemických a biologických procesů. Uvolňuje se metan, sirovodík, oxid uhličitý a za určitých podmínek plynný vodík. Tento proces probíhá během několika dní ve velkých nádržích bioplynové stanice, kde jsou zachovány ideální podmínky. Po procesu je zbývající pevný digestát vhodný pro použití jako hnojivo, uvolněné plyny se označují jako bioplyn. Na obrázku č. 6 je znázorněno zjednodušené schéma anaerobní fermentace.



Obrázek 6. Zjednodušené schéma anaerobní fermentace (Kára et al., 2007)

Bioplynové stanice (obr. 7) se obecně uplatňují k výrobě bioplynu bohatého na metan z chlévské mrvy a zbytků plodin. Bioplyn lze získávat téměř ze všech druhů biomasy (kromě fytomasy s převládajícím podílem celulózy a ligninu). Používají se smíšené metanogenní bakteriální kultury, které jsou charakterizovány optimálním teplotním rozsahem pro růst. Bakterie převádějí přibližně 90 % energetického obsahu vstupní suroviny na bioplyn (obsahující asi 55 % metanu), což je snadno využitelný zdroj energie pro vaření či osvětlení. Následně vzniklý digestát, je netoxický a bez zápachu. Rovněž během procesu ztratil poměrně málo dusíku a jiných živin, je tedy užitečný jako hnojivo. Ve srovnání s chlévskou mrvou hospodářských zvířat, má digestát vyšší obsah dusíku a další dusíkaté sloučeniny (Sharma et al., 2014). Optimální obsah sušiny pro zpracování pevných odpadů je 22–25 %, pokud se jedná o tekutý odpad 8–14 %. Tekuté odpady s obsahem sušiny menším než 3 % jsou zpracovávány anaerobní fermentací s negativní energetickou bilancí (proces je udržován na požadované provozní teplotě za předpokladu dodávky doplňkového tepla z externího zdroje). Pozitivní energetická bilance je dosahováno zpravidla až při sušině tekutých odpadů vyšších než 3–5 %. Horní hranici optimálního obsahu sušiny v tekutém odpadu tvoří vždy mez čerpatelnosti materiálu. Absolutní hranice obsahu sušiny, při které ještě probíhá anaerobní fermentace, je 50 % (Kára et al., 2007).



Obrázek 7. Schéma bioplynové stanice (zdroj: <http://web2.mendelu.cz>)

2.5.3 Pyrolýza

Pyrolýza je jednou z nejrozšířenějších metod přeměny biomasy a organického odpadu na rozmanité produkty (Ranzi et al., 2008). Pyrolýza je termochemický proces, který spočívá v rozkladu organické hmoty zahřátím až do dosažení degradace uhlíkatých látek, mezi 400 °C až 800 °C, bez přítomnosti kyslíku a při určitém tlaku. Tato metoda může snížit objem odpadů až o 95 %. Když je odpad pyrolyzován, získá se směs plynu, provozní kapaliny a tuhého podílu dle druhu odpadu a použité technologie (Elias, 2003). Podle provozních teplot se pyrolýza dělí na nízkoteplotní (do 500 °C), středně teplotní (od 500 do 800 °C) a vysokoteplotní (nad 800 °C). Hlavními produkty pyrolýzy jsou pevný karbonizační zbytek, kapalný kondenzát a plyn. Různé produkty pyrolýzy jsou závislé na rychlosti ohřevu a konečné teplotě. Výtěžek biouhlu je přibližně 15 až 25 % hmotnosti odpadu (Nautiyal et al., 2016). Výzkum pyrolýzy různých odpadů přispívá k lepšímu pochopení pyrolytických procesů a ke zlepšení produktů a jejich využití jako biopaliv nebo surovin pro chemický průmysl (Mulligan et al., 2010).

2.5.4 Torrefikace

Torrefikace je termochemická přeměna biomasy a patří k pyrolyzním technologickým procesům. Během tohoto procesu je biomasa zahřívána v teplotním rozmezí 200–300 °C (Correia et al., 2017; Keipi et al., 2014; Chen & Kuo, 2011). Proces je prováděn za atmosférických podmínek a nepřítomnosti kyslíku. Reakční doba torrefikace je v rozmezí od několika minut přibližně do jedné hodiny (Ohliger et al., 2012). Tímto procesem lze do určité míry zlepšit vlastnosti biomasy (Chen & Kuo, 2011; Bridgeman et al., 2008). Tato metoda je využívána pro zlepšení vlastností biomasy jako paliva. Během procesu se u torrefikované biomasy snižuje poměr O:C a H:C (Chen et al., 2012b). Tepelné zpracování biomasy nejen ničí vláknitou strukturu a houževnatost biomasy, ale je také známo, že zvyšuje výhřevnost. Torrefikovaná biomasa je hydrofóbnější a stabilnější. Je tím tak usnadněno skladování. Ve srovnání s netorrefikovanou biomasou, která se v závislosti na podmínkách skladování začne postupně rozkládat (van der Stelt et al., 2011).

Hmotnostní a energetická bilance torrefikované biomasy znamená, že 70 % hmotnosti je zadrženo jako pevná látka obsahující 90 % původního energetického obsahu. Dalších 30 % hmoty se přemění na torrefikační plyn, který obsahuje pouze 10 % energie biomasy (van der Stelt et al., 2011). Konečný produkt torrefikace je pevný, suchý, zčernalý materiál, který se označuje jako „torrefikovaná biomasa“ nebo „biouhlí“ (Baskar et al., 2012).

Z chemického hlediska se během torrefikace snižuje obsah vlhkosti, zvyšuje se tak energetická hustota torrefikované biomasy (Couhert et al., 2009). Z hlediska fyzikálních vlastností se se zvyšující teplotou torrefikace barva torrefikovaného prvku biomasy změní na žluto-hnědou až černou, snižuje se objem a změní se tvar (Chen et al., 2014).

Je také dobře známo, že torrefikace významně ovlivňuje molekulární složení biomasy: některé její složky jsou těkavé, některé jsou tepelně rozložitelné a jiné podléhají zásadním změnám ve struktuře a složení (Werner et al., 2014).

Extrakty začínají degradovat a tékat při teplotě 100–250 °C. Hemicelulóza začíná degradovat při nízkých torrefikačních teplotách přibližně 200–230 °C, s úplnou degradací přibližně při teplotě 245 °C. Rychlost degradace se zvyšující se torrefikační teplotou rychle roste (Chen & Kuo, 2011). Celulóza a lignin jsou odolnější vůči tepelnému rozkladu, k významné degradaci dochází při vyšší teplotě než u hemicelulózy (Burhennea et al., 2013). Chen & Kuo (2011) zjistili, že při torrefikační teplotě 260 °C bylo z biomasy odstraněno

téměř 40 % hemicelulózy ve srovnání s méně než 5 % celulózy a přibližně 3 % ligninu. Degradace hemicelulózy vede ke ztrátě houževnatých a pružných vlastností biomasy, což má za následek křehký materiál se špatnými mechanickými vlastnostmi. K degradaci celulózy dochází při teplotě 350–500 °C a degradace ligninu začíná při teplotě 350 °C (Rudolfsson et al., 2012). Lignin je poslední složkou, která se rozkládá, jeho četnost v poměru k frakcím hemicelulózy a celulózy se během torrefikace postupně zvyšuje, ale podléhá několika chemickým změnám včetně dehydratace, štěpení vazeb, demethoxylací a kondenzačním reakcím (Stelte et al., 2013).

2.5.5 Hydrotermální karbonizace

Hydrotermální karbonizace je druh pyrolytického zpracování organického materiálu. Je také známa pod pojmem hydrotermální předúprava nebo mokré torrefikace (Lynam et al., 2015). Základní podmínkou je ponoření substrátu do vody (Libra et al., 2011). Během hydrotermální karbonizace je směs ohřívána v uzavřeném objemu, kde dochází k nárůstu teploty i tlaku (Funke & Ziegler, 2010). Hydrotermální karbonizace se provádí v teplotním rozmezí 180–260 °C. Reakční doba hydrotermální karbonizace je obvykle v rozmezí od 5–240 minut (Chen et al., 2012a). Ve vědeckých pracích bylo pozorováno, že reakční doba a teplota procesu ovlivňují fyzikálně chemické vlastnosti výsledných produktů hydrotermální karbonizace. Na základě pozorování bylo zjištěno, že reakční teplota zůstává nejdůležitějším parametrem procesu (Funke & Ziegler, 2010; Hoekman et al., 2011; Kambo et al., 2018). Biomasa je ponořena do vody s přetlakem až 4,6 MPa (Lynam et al., 2011). Voda, která působí jako reaktant i jako rozpouštědlo, vykazuje různé fyzikální a chemické vlastnosti v závislosti na provozních podmínkách. (Ando et al., 2000). Přidává se běžně do reaktoru v poměru tři až deseti násobku hmotnosti biomasy (Reza et al., 2013; Yan et al., 2009; Mumme et al., 2011). Tento proces je spojen s řadou reakcí, a to především hydrolyzou, kondenzací, dekarboxylací a dehydratací (Wilk et al., 2019).

Výsledkem hydrotermální karbonizace jsou plyny, procesní kapalina a pevný materiál. Plynné produkty procesu představují přibližně 10 % původní biomasy, v závislosti na teplotě, tvořeny hlavně z CO₂, zatímco v procesní kapalině jsou sloučeniny primárně cukry, kyselina octová a další organické kyseliny (Hoekman et al., 2011; Reza et al., 2013). Pevný materiál - biouhel, obsahuje velké množství uhlíku a spalného tepla (Berge et al., 2015; Wilk et al., 2019). Během hydrotermální karbonizace je hemicelulóza a celulóza hydrolyzována na

oligomery a monomery, zatímco lignin není většinou při teplotách pod 275 °C ovlivněn (Funke & Ziegler, 2010; Sun & Chen, 2002)

Jednou z hlavních výhod hydrotermální karbonizace v porovnání s jinými termochemickými procesy je v tom, že předchozí proces sušení není potřebný (Pala et al., 2014; Román et al., 2018). Proces hydrotermální karbonizace se používá převážně pro rostlinné a lignocelulóзовé odpady (Kannan et al., 2017; Lynam et al., 2015). Množství a kvalita biouhlí závisí na mnoha parametrech, především pak na teplotě, substrátu nebo době zdržení (Lu & Berge, 2014). Z hlediska energetického využití biouhlí je podstatná zejména hmotnostní výtěžnost a výtěžnost veškerého uhlíku. Hmotnostní výtěžnost je definována jako podíl sušiny výsledného biouhlí a sušiny vstupní suroviny. Pohybuje se často v rozmezí 40 až 80 % v závislosti na podílu sušiny reakční směsi a zároveň také na typu substrátu, době zdržení a teplotě reakce. Podstatnější je však výtěžnost uhlíku, která je vždy vyšší, v rozsahu 50–90 % (Oliveira et al., 2013). Uhlík s sebou nese většinu výhřevnosti, dochází ke zvýšení měrné výhřevnosti uhlí oproti původnímu substrátu. Celková účinnost procesu z pohledu zachování užitečné energie v biouhlí tak může být vyšší než 70 % (Li et al., 2013).

2.6 Problematika zpracování agroodpadů

V posledních letech se odpadní biomasa stala alternativní možností pro výrobu energie. Využití biomasy zahrnuje širokou škálu potencionálních termochemických, fyzikálně-chemických a biochemických procesů. V potravinářském průmyslu vzniká velké množství biologicky rozložitelného odpadu, který představuje jak environmentální tak ekonomický problém (Ferri et al., 2017). Tento odpad včetně zpracování ovoce a zeleniny je především recyklován, spalován či skládkován (Aguiar et al., 2008). Vzhledem k tomu, že odpadu z potravinářského průmyslu stále přibývá, hledání způsobu recyklace těchto materiálů se stalo důležitou oblastí výzkumu (Deiana et al., 2009). V následující části jsou popsány materiály, kterých se bude tato práce týkat.

2.6.1 Vedlejší odpad ze zpracování citrusů

Citrusové plody jsou pěstovány po celém světě, celosvětová produkce vytváří více než 120 milionů tun pomerančů, citronů, grapefruitů a mandarinek ročně (Ferreira-Leitao et al., 2010). Citrusové plody jsou sklizeny v mnoha zemích s tropickým nebo subtropickým klimatem. Hlavními producenty citrusových plodů jsou Brazílie, Čína, Japonsko, Mexiko,

Pákistán, USA a země Středomoří (Hernández-Montoya et al., 2009). Přibližně 50 až 60 % zpracovaného ovoce je odpad z citrusů, který se skládá ze slupek, semen a zbytků membrány zbylých po extrakci šťávy (Wilkins et al., 2007b). Citrusová kůra je lignocelulózový materiál obsahující kyselinu askorbovou, fenolové kyseliny, flavonoidy, limonoidy, vlákninu a éterické oleje (Huang & Ho, 2010). Zatímco flavonoidy se běžně vyskytují v rostlinách, existuje několik sloučenin (např. flavanony, flavanon glykosidy a polymethoxylované flavony), které jsou unikátní pro citrusové plody a v jiných rostlinách je jejich zastoupení poměrně vzácné (Li et al., 2006; Manthey & Grohmann, 2001). Z éterických olejů je v citrusové kůře ve velké míře zastoupena aromatická sloučenina, nazývaná limonen. Limonen je bezbarvá kapalina se silnou vůní. Její teplota varu je 176 °C a je klasifikována jako cyklický terpen (Fagbohunge et al., 2016; Badee et al., 2011).

Odpad z citrusových plodů, který vzniká při výrobě šťáv, je považován za problémový odpad, který je při výrobě nevyhnutelný (Lopez-Velazquez et al., 2013). Až do relativně nedávné doby tento odpad vedl k významným problémům během odstraňování odpadů, neboť neexistovaly uspokojivé způsoby likvidace jiné než skládkování. Skládkování odpadu z citrusových plodů vedlo v některých oblastech ke kontaminaci půdy významným množstvím hnilivého odpadu (Ángel Siles López et al., 2010). Odpad z citrusových plodů obecně představuje bohatý, levný a snadno dostupný zdroj obnovitelné biomasy. Následné využití tohoto odpadu představuje zvýšený zájem po celém světě.

Grapefruitová slupka obsahuje několik monosacharidů a disacharidů, z nichž hlavními jsou glukóza, sacharóza a fruktóza, stejně tak jako polysacharidy, celulóza, hemicelulóza a pektin (Wilkins et al., 2007a; Ting & Deszyck, 1961). Již několik autorů nedávno studovalo pyrolýzu a zplyňování odpadů z citrusových slupek a jeho potenciálu jako biopaliva pro výrobu elektrické a tepelné energie (Aguiar et al., 2008; Miranda et al., 2009).

2.6.2 Vedlejší odpad ze zpracování vinné révy

Hrozny vinné révy se produkují jako stolní pro přímou konzumaci nebo moštové pro výrobu přírodních révových vín. Z hroznů vinné révy lze dále vyrábět celou řadu výrobků, například džemy, želé, révové šťávy a rozinky. Ze semen lze dále získávat révový olej (Beres et al., 2017). Pěstování vinné révy je jednou z nejrozšířenějších činností na světě. Světová produkce hroznů vinné révy je více než 50 milionů tun ročně (Scoma et al., 2014). Přibližně 75 % hroznů se zpracovává na výrobu přírodního révového vína (Beres et al., 2017).

Evropská unie tvoří téměř 70 % světové produkce přírodního réвовého vína, hlavními evropskými vinařskými zeměmi jsou Itálie, Francie a Španělsko (Spigno et al., 2013). Matolina je pevným organickým odpadem ze zpracování hroznů. Je výsledkem lisovacích procesů. Matolinu tvoří hroznová semena, slupky a podle technologie zpracování mohou obsahovat i stopky a třapiny (de Campos et al., 2008). I tyto zbytky představují bohatý zdroj polysacharidů a fenolových sloučenin, jak flavonoidů, tak non-flavonoidů (Pala et al., 2014; Riazi et al., 2016). Matolina z modrých hroznů má velké zastoupení fenolových sloučenin jako jsou anthokyaniny, katechiny, prokyanidiny, flavonolové glykosidy, fenolické kyseliny a stilbeny (Yu & Ahmedna, 2013).

Matolina představuje obvykle 20–30 % hmotnosti zpracovaných hroznů (Ferri et al., 2017). Vzhledem k tomu, že přibližně 20–30 % hmotnosti zpracovaných hroznů je matolina, při zpracování hroznů vnikají miliony tun zbytků, které jsou ekologickým a ekonomickým problémem (Fontana et al., 2013). V souvislosti s hodnocením využití matoliny na energetické účely Pala et al., (2014) zkoumal hydrotermální karbonizaci a torrefikaci, Botelho et al., (2018) torrefikoval matolinu, Encinar et al., (1996) studoval pyrolýzu, Lapuerta et al., (2008) zkoumal zplyňování matoliny a Miranda et al., (2011) hodnotil spalování matoliny.

Samostatný odpad, který vzniká při výrobě hroznového vína, jsou třapiny. U některých technologiích zpracování se oddělují třapiny od hroznů před vlastním zpracování bobulí. Třapiny zastupují 3 až 6 % celkové váhy hroznů (García-Pérez et al., 2006). Skládají se z tkání s vysokým obsahem látek, jako je lignin, celulóza, hemicelulóza, která mají vysoký obsah uhlíku (Deiana et al., 2009). Ve srovnání s jinými dřevnatými surovinami (dřevní štěpka, jednoleté plodiny atd.) obsahují třapiny také vyšší množství kondenzovaných taninů (Ping et al., 2011).

Protože třapin při zpracování hroznů vzniká velké množství, musí být řešena problematika jejich likvidace. Ta způsobuje také ekonomický a environmentální problém (Pujol et al., 2013). V praxi se jedná o kompostování, zaorávání do půdy, nebo jiné formy biologického zpracování.

2.6.3 Vedlejší odpad ze zpracování hlávkového zelí

Hlávkové zelí (*Brassica oleracea* var. *capitata*) a pekingské zelí (*Brassica rapa* cv. *pekinensis*) jsou jednou z nejrozšířenějších zelenin pěstovaných pro lidskou spotřebu (Liu et al., 2014). Různé druhy košťálové zeleniny jsou dnes pěstovány po celém světě. Košťálová zelenina patří k nejdůležitějším dietním zeleninám konzumovaných v Evropě vzhledem k její dostupnosti na místních trzích, cenové dostupnosti a spotřebitelské preferenci (Šamec et al., 2011). Váha hlávky zelí se obecně pohybuje v rozmezí od 0,5 do 4 kg a její barva může být zelená, světle zelená či bílá. Hlávka zelí se obecně vyvíjí během prvního roku, zatímco květenství a produkce semen se obvykle dostavuje v druhém roce životního cyklu rostliny (Šamec et al., 2017). Ve většině případů se však až 40 % vnějších listů a jádra zelí vyřazuje a zpracovává se jako odpad, který se pak často používá jako krmivo pro hospodářská zvířata nebo se kompostuje (Nilnakara et al., 2009).

Jednou z možností, jak dále využít tuto odpadní biomasu, je právě použití technologie hydrotermální karbonizace a torrefikace.

2.6.4 Vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno

Kukuřice je nejpěstovanější plodinou na světě. V České republice se sice neřadí na první příčky, ale i přesto představuje nezanedbatelnou část celé produkce. V roce 2018 v České republice bylo sklizeno 489 154 tun kukuřice na zrno a výnos byl 5,98 t.ha⁻¹ (Český statistický úřad, 2019). Kukuřici na zrno je nutné po sklizni dále zpracovat – čistit a také sušit. Při zpracování zrna na posklizňové lince vzniká množství odpadu, jako jsou zbytky kukuřičného větvena, stonky, listeny, slupky a zlomená zrna (Unpinit et al., 2015).

2.6.5 Vedlejší odpad z čištění potravinářské pšenice

Mnoho zemědělských odpadů je dnes nedostatečně využíváno. Na druhé straně existuje mnoho technologií termochemické přeměny jako je například torrefikace nebo hydrotermální karbonizace, které byly zkoumány a vyvinuty pro zpracování například i zemědělského odpadu (McKendry, 2002). Výsledné produkty těchto technologií lze dále přeměnit na různá užitečná biopaliva pro výrobu tepla a elektřiny (Huang et al., 2012).

Pšenice je jednou z nejdůležitějších zrnin na světě a používá se hlavně pro výrobu potravin. Hospodářský a sociální význam pšenice je dán její širokou produkcí a vynikající schopností vytvářet rozmanité potraviny (McFall & Fowler, 2009). Během čištění pšenice

dochází k separaci lehkých frakcí odpadu, prachu, plev, malých kusů zrn, které jsou unášeny proudem vzduchu. Podle Českého statistického úřadu bylo v České republice v roce 2018 sklizeno 4 417 841 tun pšenice a výnos byl $5,39 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Český statistický úřad, 2019).

3 Cíle práce

Cílem disertační práce je vyhodnotit nízkoteplotní torrefikační a hydrotermální karbonizační zpracování vybraných vstupních tuhých agroodpadů ze zpracování ovoce, zeleniny a obilovin. Současné vědecké práce, ale i zahraniční praxe směřují k torrefikaci, která je lépe definovaná z hlediska termochemických procesů zejména pro dřevní a rostlinou biomasu a poskytuje homogenní finální produkt, proto je tato práce více zaměřena na tuto technologii. Získané finální produkty budou dále posuzovány pro energetické použití a možné využití pro půdní aplikace. Na základě sérií experimentů bude možno odhadnout energetický přínos a zvolit vhodné procesní podmínky, při kterých se dosáhne nejvyšší energetické hodnoty výstupních produktů. Jsou stanoveny dvě základní hypotézy:

- energetický obsah biouhlu získaného z agroodpadů je závislý především na reakční teplotě;
- existuje možná fytotoxicita získaného produktu pro půdní aplikace konkrétně na klíčení semen.

K těmto hypotézám jsou stanoveny dílčí cíle, které potvrdí či vyvrátí danou hypotézu:

- stanovení výchozích parametrů vybraných vzorků;
- zpracování vzorků za definovaných podmínek torrefikací;
- zpracování vzorků za definovaných podmínek hydrotermální karbonizací;
- analýza, stanovení parametrů finálních produktů (biouhlu).

Experimenty budou vykonány především v laboratořích Technické fakulty České zemědělské univerzity v Praze. U jednotlivých vzorků nejprve proběhne předúprava procesem sušení a dále upravením na vhodné menší částice. Následně jednotlivé vzorky budou podrobeny tepelné přeměně procesem torrefikace či hydrotermální karbonizace. Výsledkem těchto procesů bude biouhel. Torrefikace bude probíhat v termogravimetrickém analyzátoru. Během tohoto procesu budou zaznamenávány úbytky hmotnosti v čase. Hydrotermální karbonizace bude probíhat v reaktoru za vzniku biouhlu a procesní kapaliny. Sledovány budou procesní parametry, kterými jsou teplota, tlak a doba zdržení.

Následně u všech výsledných vzorků bude stanoveno prvkové složení, tj. dusík, vodík, uhlík a síra. Obsah kyslíku bude dopočítán na základě výsledků elementární analýzy. Dále bude naměřeno spalné teplo, výhřevnost, množství sušiny a popelovin. U vybraných výsledných vzorků budou určeny stechiometrické výpočty.

Zvolený výsledný biouhel těchto procesů bude testován pro využití jako půdního doplňku. Bude proveden test fytoxicity.

4 Metodika práce

Náplní této práce byly experimenty na agroodpadech z ovoce, zeleniny a obilovin procesem torrefikace a hydrotermální karbonizace. V laboratořích Technické fakulty České zemědělské univerzity v Praze byly prováděny pokusy technologií torrefikace a na vybraných odpadních materiálech hydrotermální karbonizací. Na základě sérií experimentů bylo možné odhadnout energetický přínos a zvolit vhodné procesní podmínky, při kterých se dosáhne nejvyšší energetické hodnoty výstupních produktů (biouhlu).

Pro stanovení palivářských rozborů zkoumaných odpadních materiálů byly použity měřicí zařízení a přístroje v laboratoři analýzy organických materiálů na Technické fakultě, České zemědělské univerzity v Praze. Spalné teplo odpadního zkoumaného materiálu bylo analyzováno v poloautomatickém kalorimetru LECO AC-600. Na analyzátoru LECO CHN628+S byl stanoven obsah uhlíku, vodíku, dusíku a síry. Obsah kyslíku byl následně dopočítán. Tyto parametry určují vhodnost materiálu pro spalování a mají vliv na veškeré stechiometrické výpočty. Na termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA-701 byla stanovena u všech vzorků celková vlhkost, obsah popelovin a obsah prchavých hořlavin spalovaného materiálu. Na základě těchto naměřených parametrů byly u vybraných vzorků stanoveny stechiometrické výpočty. U vybraných vzorků byl dále vyhodnocen test fytotoxicity. Na základě testu fytotoxicity bylo možné vyhodnotit následné uplatnění výstupních produktů (biouhlu) jako půdní doplněk.

4.1 Předúprava vzorků

Veškeré získané odpadní materiály byly před zpracováním torrefikací, hydrotermální karbonizací a dalšími analýzami upraveny. U každého odpadního materiálu byl odebrán referenční vzorek pro stanovení vlhkosti. Materiál byl dále sušen v horkovzdušné sušárně do konstantní hmotnosti. Vysušený materiál byl následně rozdrcen střížným mlýnem na velikost 1 mm. V následující části je popsána horkovzdušná sušárna a střížný mlýn. V této části jsou také popsány laboratorní váhy, ve kterých probíhalo veškeré vážení vzorků.

4.1.1 Horkovzdušná sušárna Memmert UF30

Všechny zkoumané materiály byly po odběru sušeny v horkovzdušné sušárně UF30 od výrobce Memmert (obr. 8). Materiály byly sušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Zároveň byly v této sušárně sušeny vzorky biouhlu po procesu hydrotermální karbonizace.

Tato sušárna má v komoře zabudovaný ventilátor s nuceným prouděním vzduchu. Ventilátor napomáhá rovnoměrnějšímu rozložení teplot a urychluje sušení vsádky. Komora sušárny je z nerezové oceli. Sušárna je vybavena výfukovou klapkou, která v případě sušení extrémně vlhké vsádky pomáhá s odvodem vlhkého vzduchu z komory. V sušárně lze nastavit teplotu v rozsahu od 20 °C do 300 °C. Dveře sušárny se otevírají pomocí svislého madla. Objem této sušárny je 32 l.



Obrázek 8. Horkovzdušná sušárna Memmert UF30 (zdroj: <https://webshop.at-net.com/1710-UF30/en>)

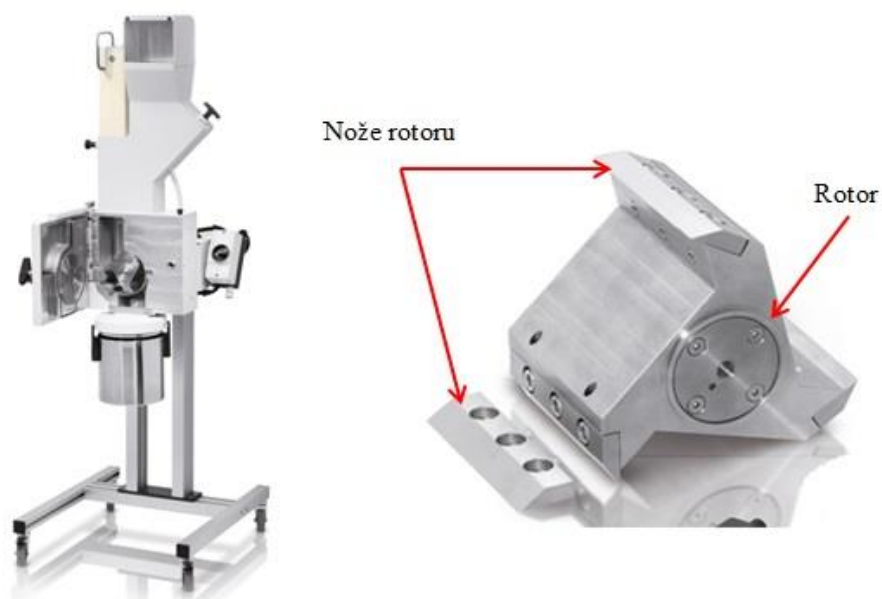
4.1.2 Mlýn střížný Retsch SM 100

Odpadní materiály byly po sušení v horkovzdušné sušárně rozdraceny střížným mlýnem na velikost 1 mm. Tento střížný mlýn SM 100 od výrobce Retsch (obr. 9) je určen pro mletí měkkých, středně tvrdých a křehkých materiálů s nízkým obsahem vlhkosti.

Střížný mlýn je vybaven optimálně upravenou mlecí komorou pro jednodušší přísun materiálu a osazen rotorem, který lze vyndat a jednoduše nasadit bez použití náradí. Jemnost materiálu je upravena díky spodním výměnným sítům o velikosti od 0,25 do 20 mm. Má stabilní podstavec s upínáním záchytné nádoby.

Vzorky se drtí na základě střížných sil. Vzorek přijde do styku s rotorem (obr. 9), a je rozdracen mezi noži rotoru (obr. 9) a stacionárními střížnými lištami usazenými v tělese

mlýnu. Jakmile je materiál rozdrčen na jemné částice, propadá sítím a sbírá se v záchytné nádobě. Otáčky rotoru jsou $1\,500\text{ min}^{-1}$.



Obrázek 9. Mlýn střížný Retsch SM 100 (zdroj: <https://m.verkon.cz/mlyn-strizny-retsch-sm-100/>)

4.1.3 Laboratorní váhy Sartorius SP124 S

K veškerému vážení vzorků byly používány laboratorní váhy SP124 S od výrobce Sartorius (obr. 10). Váhy byly zároveň propojeny s analyzátory LECO CHN628+S a kalorimetrem LECO AC-600, naměřená data lze přímo odeslat do počítače propojeného s analyzátorem.



Obrázek 10. Laboratorní váha Sartorius SP124 S (foto autorka)

Váhy jsou umístěny na váhovém stole. Váhový stůl je zkonstruovaný tak, aby tlumil otřesy a vibrace, které by mohly zkreslit výsledek vážení. Tento stůl má uprostřed leštěnou mramorovou desku, uloženou na tlumících gumových podložkách. Tyto váhy váží s přesností na 0,1 mg. Minimální navážka je 120 mg. Po stranách vah jsou otevírací ochranné kryty proti proudění vzduch. Mají displej s vysokým rozlišením, který je podsvícený.

4.2 Odpadní materiály

Materiály, které byly zpracovány torrefikací nebo hydrotermální karbonizací, a byla u nich provedena řada analýz, jsou: pomerančová kůra 1 (*Citrus sinensis* Osbeck cv 'Valencia'), pomerančová kůra 2 (*Citrus sinensis* Osbeck cv 'Murcia'), grapefruitová kůra (*Citrus paradise* 'Ruby red'), matolína z bílých hroznů vinné révy (Ryzlink Vlašský), matolína z modrých hroznů vinné révy (Modrý Portugal), třapiny z hroznů bílé odrůdy vinné révy (Ryzlink Vlašský), odpad z bílého hlávkového zelí (*Brassica oleracea* var. *capitata*), odpad z čištění kukuřice na zrno, odpad z čištění potravinářské pšenice. V následující části je popsán odběr a úprava jednotlivých odpadních materiálů.

4.2.1 Citrusová kůra

Odpad z pomerančů a grapefruitů byl získán z provozů zaměřujících se na odšťavňování ovoce a zeleniny. Citrusová kůra byla odebrána při ranní přípravě ovoce v provozovně, kde byla kůra ručně oddělena od dužiny plodu. Získány byly dva vzorky pomerančové kůry označené jako pomerančová kůra 1 (*Citrus sinensis* Osbeck cv 'Valencia'), pomerančová kůra 2 (*Citrus sinensis* Osbeck cv 'Murcia') a grapefruitová kůra (*Citrus paradise* 'Ruby red'). Na obrázku č. 11 je vyobrazena citrusová kůra ihned po oddělení od dužiny.



Obrázek 11. Pomerančová kůra (zleva), grapefruitová kůra (foto autor)

Odebrané vzorky byly sušeny v horkovzdušné sušárně Memmert UF30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Vysušené vzorky byly rozdrčeny střížným mlýnem Retsch SM 100 na velikost 1 mm. Výsledné vzorky citrusové kůry po výše uvedených úpravách jsou zobrazeny na obrázku č. 12.



Obrázek 12. Pomerančová kůra po úpravách (zleva), grapefruitová kůra po úpravách (foto autorka)

4.2.2 Matolina z hroznů vinné révy

Matolina z hroznů vinné révy je odpad, který vzniká při výrobě vína z vinné révy důsledkem lisování šťávy z hroznů. Obsahuje zejména slupky a semena z vinných hroznů a menší podíl zbylých třápin (stopek). Tato matolina byla odebrána ve vinařství u Prahy jako celá jedna vsádka ihned po vylisování. Odrůda vína je Ryzlink Vlašský a Modrý Portugal z oblasti jižní Moravy. Při odběru matoliny byly zároveň odebrány třápiny z vinné révy Ryzlink Vlašský. Vzorky matoliny z bílých, modrých hroznů z vinné révy ihned po vylisování jsou kvůli velikosti uvedeny v příloze B této práce.



Obrázek 13. Vzorky po úpravách: matolina z bílých hroznů odrůdy Ryzlink Vlašský (zleva), matolina z modrých hroznů odrůdy Modrý Portugal, třápiny z hroznů vinné révy odrůdy Ryzlink Vlašský (foto autorka)

Matolina a třapiny byly přivezeny na Technickou fakultu ihned po vylisování. Tento odpadní materiál byl nejprve předsušen na papírových kartonech při pokojové teplotě. Dále byl vysušen v horkovzdušné sušárně od výrobce Memmert UF30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. V pravidelných intervalech byl materiál obrácen, aby docházelo k rovnoměrnému vysušení. Matolina a třapiny ihned po vylisování jsou kvůli lepšímu zobrazení v příloze B této práce. Po procesu sušení byly vzorky opět rozemlety na menší částice 1 mm střížným mlýnem Retsch SM 100. Výsledné vzorky jsou uvedeny na obrázku č. 13.

4.2.3 Odpad z bílého hlávkového zelí

Odpad z bílého hlávkového zelí (*Brassica oleracea* var. *capitata*) byl získán ze zemědělského podniku. Tento odpad vzniká během procesu čištění. Odpad obsahoval lupeny zelí včetně košťálu. Na obrázku č. 14 je vzorek odpadu bílého hlávkového zelí, který byl odebrán ihned po procesu čištění. Vzorky odpadu byly sušeny v horkovzdušné sušárně Memmert UF30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Dále byly vzorky rozemlety střížným mlýnem Retsch SM 100 na velikost 1 mm. Vzorek po úpravách odpadu z bílého hlávkového zelí je na obrázku č. 15.



Obrázek 14. Odpad z bílého hlávkového zelí ihned po čištění (foto autorka)



Obrázek 15. Vzorek odpadu bílého hlávkového zelí po úpravách (foto autorka)

4.2.4 Vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno

Vzorky odpadu, který vzniká během čištění kukuřice na zrno, byly odebrány ze Zemědělského obchodního družstva Potěhy v České republice. Odebraný odpad (obr. 16) obsahoval příměsi kukuřičného větena, listenů, slupek a zlomená zrna.

Vzorky odpadu byly před řadou analýz podrobeny opět několika úpravám. Vzorky byly sušeny proudem vzduchu bez ohřevu v horkovzdušné sušárně od výrobce Memmert UF30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Následně byl odpad rozdrčen střížným mlýnem Retsch SM 100 na velikost 1 mm. Vzorek po těchto úpravách je uveden na obrázku č. 17.



Obrázek 16. Odebraný odpad ze zpracování kukuřice na zrno (foto autorka)



Obrázek 17. Vzorek odpadu ze zpracování kukuřice na zrno po úpravách (foto autorka)

4.2.5 Odpad z čištění potravinářské pšenice

Tento materiál byl odebrán z prachové komory čističky obilí a zrnin. V prachové komoře se spojují frakce lehkých odpadů z čištění obilovin od prachu po plevy, které jsou unášeny proudem vzduchu. V odpadu může být malé množství zlomků zrn. V době odběru veškerý materiál v komoře pocházel z čištění pšenice seté. Materiál byl odebírán s přibližnými rozestupy 0,5 m z celého průřezu komory do pytlů. Odpad byl dále předsušen v prostorách Technické fakulty na papírových kartonech při pokojové teplotě. Dále byl materiál sušen v horkovzdušné sušárně Memmert UF30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Vzorek připraveného odpadu k dalšímu zpracování je na obrázku č. 18.



Obrázek 18. Vzorek odpadu z čištění potravinářské pšenice (foto autorka)

4.3 Zpracování a analýza vzorků

V této části kapitoly je popsáno zpracování vybraných vzorků agroodpadů. Nejprve je popsán postup zpracování vzorků torrefikací a hydrotermální karbonizací. Dále jsou původní vzorky a výsledné vzorky (biouhel) analyzovány na prvkové složení, obsah celkové vlhkosti, obsah popela a spalné teplo. Výhřevnost je dopočítána. Následně jsou uvedeny vztahy pro výpočet stechiometrie. V závěru této části je popsán test fytotoxicity.

4.3.1 Torrefikační zpracování vzorků, termogravimetrická analýza

Na termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA-701 (obr. 19) byla provedena úprava vzorků. Všechny vzorky byly torrefikovány při nastavené teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Nastavená doba procesu byla 30 minut. Vybrané tři teploty byly zvoleny podle běžně se vyskytujících teplot ve vědeckých pracích. Zároveň byly teploty vybrány i kvůli následnému srovnání s literaturou. Během torrefikačních úprav vzorků byly sledovány hmotnostní úbytky v závislosti na čase. Dále byla na tomto analyzátoru stanovena celková vlhkost, popeloviny a obsah prchavých hořlavin spalovaného materiálu.

Termogravimetrický analyzátor TGA-701 se používá ke stanovení složení organických a anorganických materiálů. Měří úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě v řízené atmosféře vzduchu, obohaceného dusíkem. Přístroj se skládá z analyzátoru a počítače. Počítač slouží k ovládní všech funkčních částí analyzátoru: pece, integrovaného karuselu a interních vah. Analyzované vzorky jsou vkládány do samostatných kelímků do karuselu (19 kelímků+1 referenční kelímek), kde jsou zvaženy. K navažování vzorků slouží interní váhy v samotném přístroji. Referenční kelímek se umísťuje do karuselu do polohy 0.

Pro vlastní měření je možné nastavit metodu na měření obsahu vlhkosti, prchavé hořlaviny a obsahu popela, nebo je možné zvolit kombinaci těchto tří metod.



Obrázek 19. Termogravimetrický analyzátor LECO TGA-701 (foto autorka)

Prázdné kelímky jsou umístěny do karuselu po zvolení analytické metody. Kelímek je vytárován a následně připraven ke vložení vzorku. Počáteční navážka vzorku je automaticky zvážena a uložena do počítače spojeného s analyzátozem (cca 1,5 g). Kelímek je následně uzavřen víčkem. Každý vzorek je vložen nejméně do tří kelímků. Když jsou všechny kelímky naplněny, začíná analýza. Úbytek hmotnosti každého kelímku je monitorován a teplota pece je řízena podle zvolené analytické metody. Procento úbytku hmotnosti, může být monitorováno během analýzy pomocí grafického zobrazení v dolní části obrazovky počítače spojeného s analyzátozem.

Potřebné tlakové láhve k analyzátozu TGA-701:

- vzduch;
- kyslík;
- dusík.

4.3.2 Hydrotermálně karbonizační zpracování vzorků

V laboratořích Technické fakulty byly provedeny pokusy hydrotermální karbonizace. Proces probíhal v reakčním autoklávu Berghof BR-300 (obr. 20) o vnitřním objemu 400 ml s teplotním regulátorem Berghof BTC 3000. Nádoba reaktoru je z nerezové oceli. Zkoumaný vzorek je nejprve zvážen a vložen do nádoby reaktoru. Do nádoby je přidáno definované množství vody. Vzorky byly ohřáty na cílovou teplotu 180 °C, 225 °C, kde setrvávají 30 minut, následně je nádoba ochlazena na cca 50 °C. Měření se opakovalo 3x pro získání odpovídajících hodnot při nízkém rozptylu měření.



Obrázek 20. Reaktor Berghof s regulátorem BTC3000 (foto autorka)

Reaktor je ohříván ohříváčem s magnetickým míchadlem (Heidolph MR Hei Standard), ohřev a udržování teploty je regulováno regulátorem (Berghof BTC-3000). V průběhu měření je zaznamenávána reakční teplota a tlak. Přibližně 40 minut činí náběh reaktoru na reakční teplotu, následné ochlazení na 50 °C trvá stejnou dobu. Po ochlazení reaktoru je odpuštěn zbývající přetlak, reaktor otevřen a změřeno pH výsledné procesní kapaliny. Vzorky biouhlu jsou zváženy v mokřém stavu a po vysušení. Vzorky jsou dále sušeny v sušárně Memmert UF30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti.

4.3.3 Analyzátor LECO CHN628

Elementární determinátor řady CHN628 od výrobce LECO (obr. 21) se používá ke stanovení dusíku, uhlíku a vodíku v organických materiálech. Přístroj používá techniku spalování a analyzuje vzorek do 4,5 minuty. Přístroj je napojen na externí počítač, ve kterém je nainstalován výrobcem daný software. Zároveň jsou k počítači připojeny laboratorní váhy (Sartorius SP124 S). Analyzátor má automatický podavač vzorků se třiceti polohami.



Obrázek 21. Analyzátor LECO CHN628+S (zleva), Analyzátor LECO CHN628 (foto autorka)

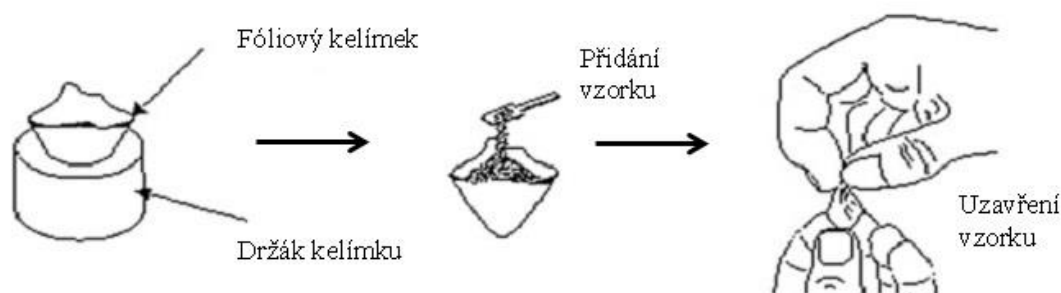
Příprava vzorků probíhala ručně (obr. 22). Držák s fóliovým kelímkem byl postaven na váhu. Následně byla váha vytárována. Vzorek (navážka cca 1 g) byl vložen do fóliového kelímku a zvážen, údaje byly poslány do počítače propojeného s přístrojem. Fóliový kelímek se vzorkem byl následně vyndán z držáku a zakroucením uzavřena. Takto připravený vzorek byl vložen do automatického podavače přístroje.

Zvážený a do fóliového kelímku uzavřený vzorek byl vložen do automatického podavače, a následně přemístěn do primární pece, obsahující pouze čistý kyslík. V primární peci dochází k rychlému a úplnému spálení (oxidací) vzorku v atmosféře kyslíku. Uhlík,

vodík a dusík, přítomné ve vzorku, jsou oxidovány na oxid uhličitý, vodu a oxidy dusíku, a jsou dopraveny nosným kyslíkem do sekundární pece, kde dochází k další oxidaci. Schéma průtoku plynů tohoto analyzátoru je v příloze A této práce.

Potřebné tlakové láhve k analyzátoru LECO CHN628:

- nosný hélium;
- spalovací kyslík;
- pneumatický stlačený vzduch.



Obrázek 22. Ruční příprava vzorku před analýzou

4.3.4 Analyzátor LECO CHN628+S

K analyzátoru CHN628 je přidán modul pro stanovení síry (obr. 21). Tento modul je určen k analýze široké řady organických materiálů. Přístroj je opět spojen s externím počítačem a laboratorními váhami (Sartorius SP124 S).

Spalovací lodička (obr. 23) je vložena na laboratorní váhu. Váha je vytárována a do spalovací lodičky je vložen vzorek. Data z váhy jsou poslána do počítače propojeného s přístrojem. Vzorek ve spalovací lodičce je pak umístěn do pece s atmosférou čistého kyslíku, která je vyhřívána na 1 350 °C. Síra je uvolňována ze vzorku a tvoří oxid siřičitý. Spalné plyny ze vzorku opouštějící pec, jsou nejprve vedeny zarážkou lodičky do zadní části vnitřní spalovací trubice a pak dopředu mezi vnitřní a vnější spalovací trubicí. Plyny tak zůstávají delší dobu v zóně o vysoké teplotě, což přináší účinnější oxidaci. Ze spalovacího prostoru proudí plyny trubicí s anhydronem (chloristan hořečnatý) k odstranění vlhkosti, regulátorem průtoku, který nastavuje průtok plynů ze vzorku na 2,5 l.min⁻¹, a pak infračervenou detekční komorou. Analýza trvá 60 až 120 vteřin. Schéma průtoku plynů tohoto analyzátoru je v příloze A této práce.

Potřebné tlakové láhve k analyzátoru LECO CHN628+S:

- kyslík.



Obrázek 23. Spalovací lodička (zdroj: <https://www.labtech.eu/spotrebni-material/>)

4.3.5 Kalorimetr LECO AC-600

Spalné teplo je stanovené v poloautomatickém kalorimetru LECO AC-600 (obr. 24). Nejprve byl vybraný vzorek zvážen a dále byl ve svěráku v kovové formě ručně slisován do tvaru tablety (obr. 25). Navážka vzorku byla maximálně 1 g. Tableta vzorku byla po slisování opět zvážena a data byla odeslána do počítače propojeného s kalorimetrem.



Obrázek 24. Kalorimetr LECO AC-600 (foto autorka)



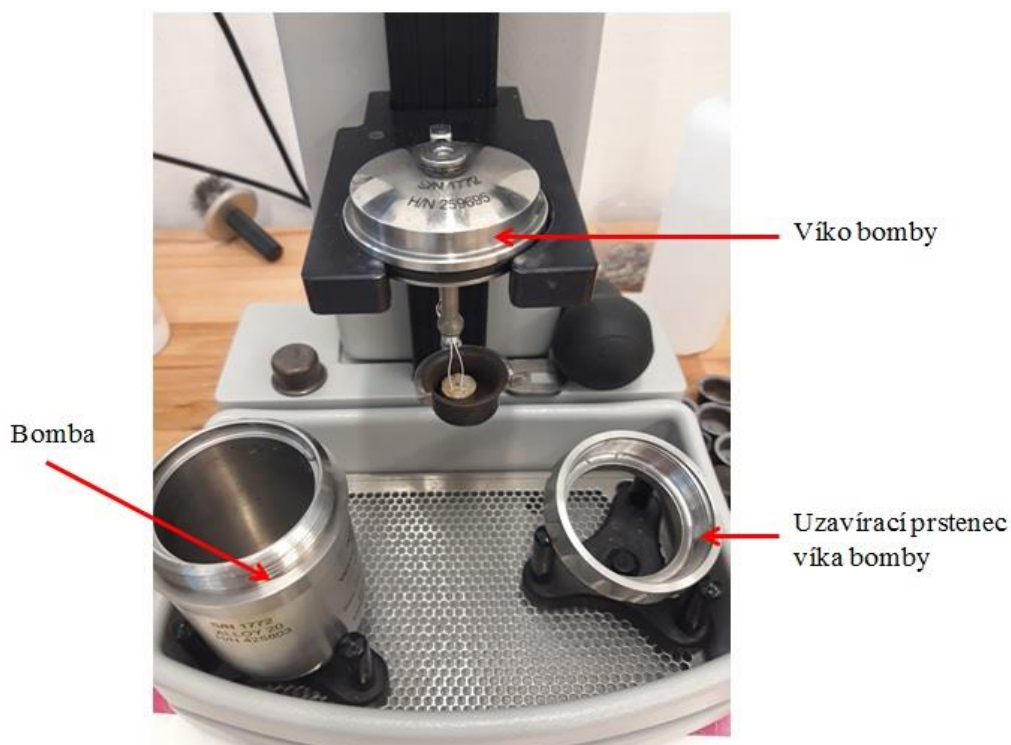
Obrázek 25. Slisovaný vzorek – tableta (foto autorka)

Spálení vzorku probíhalo ve spalovací bombě. Spalovací bomba se skládá z kovového těla bomby, víka bomby a uzavíracího prstence víka bomby (obr. 26).

Připravená tableta byla vložena do kovového kelímku, který je součástí příslušenství kalorimetru. Kelímek byl vložen do držáku víka bomby kalorimetru. Na zapalovací drátek, který je na spodní části víka bomby byla uvázána zapalovací nit. Zapalovací nit se pro

zapálení musí dotýkat tablety. Spalovací bomba byla uzavřena a manuálně natlakovaná kyslíkem z tlakové láhve. Natlakovaná spalovací bomba byla instalována na víko analyzátoru.

Během analýzy byla bomba ponořena do vodní lázně. Teplota vody ve vodní lázni je velmi přesně regulována elektrickým teploměrem s rozlišením 0,0001 °C.



Obrázek 26. Sestavení spalovací bomby (foto autorka)

Spalné teplo vzorku je stanoveno spálením vzorku v řízeném prostředí. Uvolněné teplo je úměrné spalnému teplu analyzovaného vzorku. Čas analýzy je podle nastaveného režimu 5 nebo 9 minut. Měření se třikrát opakovalo pro získání spolehlivých výsledků. Čistá výhřevnost byla stanovena výpočtem z výsledků elementární a proximální analýzy jednotlivých vzorků.

Potřebné tlakové láhve ke kalorimetru LECO AC-600:

- kyslík;
- stlačený vzduch.

4.3.6 Vztahy pro výpočet stechiometrie

U vybraných vzorků byla před a po zpracování uskutečněna stechiometrická analýza pro výpočet spalovacích charakteristik. Ve stechiometrických výpočtech byly použity hodnoty reálných molárních objemů plynů. Stechiometrické výpočty byly přepočítány na

normální podmínky (pro teplotu $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlak $p = 101,325\text{ kPa}$). Vztahy pro stechiometrické výpočty jsou následující:

Jako okysličovadlo se uvažuje suchý vzduch o zjednodušeném složení:

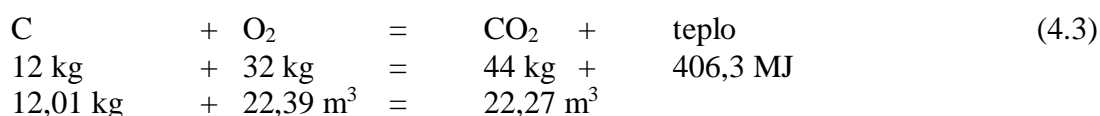
- a) Objemově: 21 % O_2 , 78,05 % N_2 . Z tohoto složení lze vypočítat poměr kyslíku, dusíku a vzduchu ze vztahu:

$$\text{O}_2 : \text{N}_2 : \text{vzduch} = \frac{21}{21} : \frac{78,05}{21} : \frac{100}{21} = 1 : 3,716 : 4,76 \quad (4.1)$$

- b) Hmotnostně: 23,2 % O_2 , 75,47 % N_2 . Obdobně se určí poměr vztahem:

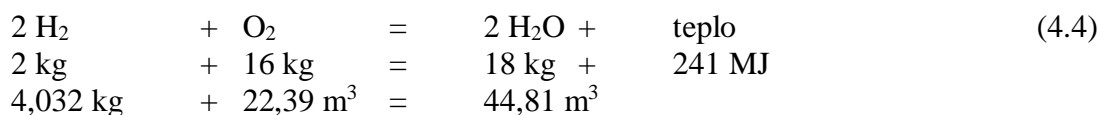
$$\text{O}_2 : \text{N}_2 : \text{vzduch} = \frac{23,2}{23,2} : \frac{75,47}{23,2} : \frac{100}{23,2} = 1 : 3,253 : 4,31 \quad (4.2)$$

Oxidační reakce při spalování:



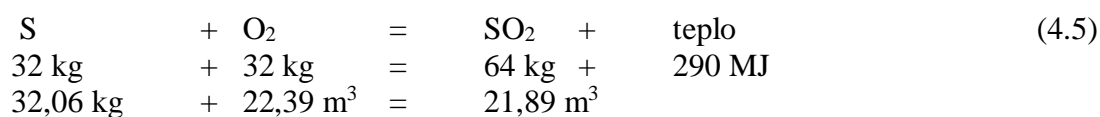
Výhřevnost 1 kg čistého uhlíku je $33,85\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Spalování vodíku na vodní páru:



Výhřevnost 1 kg vodíku je $120,5\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Spalování síry na oxid siřičitý:



Výhřevnost 1 kg síry je $9,0625\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Pro převod ostatních prvků a vlhkosti (vody) do plynné fáze platí:

Pro dusík:



$$\begin{aligned}
&\text{Pro kyslík:} \\
2 \text{ O} &= \text{O}_2 & (4.7) \\
31,999 \text{ kg} &= 31,999 \text{ kg} \\
31,999 \text{ kg} &= 22,39 \text{ m}^3
\end{aligned}$$

Pro vlhkost platí:

$$\begin{aligned}
\text{H}_2\text{O}_{\text{kap}} &= \text{H}_2\text{O}_{\text{pára}} & (4.8) \\
18,015 \text{ kg} &= 18,015 \text{ kg} \\
18,015 \text{ kg} &= 22,41 \text{ m}^3
\end{aligned}$$

Všechny objemy a hmotnosti spalovacího vzduchu a spalin v rovnicích jsou dány za takzvaných normálních podmínek, tj. při teplotě $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $p = 101,325 \text{ kPa}$ (Obroučka, 2001).

Hmotnostní spalování

K následujícím výpočtům se použily rovnice (4.2), (4.3) – (4.8).

Teoretické množství kyslíku pro dokonalé spalování:

$$O_{\min} = \frac{32}{12} \cdot C + \frac{32}{4} \cdot H + \frac{32}{32} \cdot S - \frac{32}{32} \cdot O \quad (\text{kg.kg}^{-1}); \quad (4.9)$$

Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování:

$$L_{\min} = O_{\min} \cdot \frac{100}{23,2} \quad (\text{kg.kg}^{-1}); \quad (4.10)$$

Skutečné množství vzduchu pro dokonalé spalování:

$$L_{\text{skut}} = O_{\min} \cdot \frac{100}{23,2} \cdot n \quad (\text{kg.kg}^{-1}); \quad (4.11)$$

Teoretické hmotnostní množství suchých spalin:

$$m_{\text{spmin}}^s = \frac{44}{12} \cdot C + \frac{64}{32} \cdot S + N + 0,75474 \cdot L_{\min} \quad (\text{kg.kg}^{-1}); \quad (4.12)$$

kde: C, H, O, S, N, W jsou poměrná množství uhlíku, vodíku, kyslíku, síry, dusíku a veškeré vody v původním palivu (kg.kg^{-1});

n součinitel přebytku vzduchu (–).

Objemové spalování (hodnoty reálných molárních objemů plynů)

K výpočtům jsou použity tyto rovnice (4.1), (4.3) – (4.8). V praxi se pro přepočty používají hodnoty reálných molárních objemů plynů.

Teoretické množství kyslíku pro dokonalé spalování:

$$O_{\min} = \frac{22,39}{12,01} \cdot C + \frac{22,39}{4,032} \cdot H + \frac{22,39}{32,06} \cdot S - \frac{22,39}{31,99} \cdot O \quad (\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{kg}^{-1}); \quad (4.13)$$

Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování:

$$L_{\min} = O_{\min} \cdot \frac{100}{21} \quad (\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{kg}^{-1}); \quad (4.14)$$

Skutečné množství vzduchu pro dokonalé spalování:

$$L_{skut} = O_{\min} \cdot \frac{100}{21} \cdot n \quad (\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{kg}^{-1}); \quad (4.15)$$

Teoretické objemové množství suchých spalín:

$$v_{sp_{\min}}^s = \frac{22,27}{12,01} \cdot C + \frac{21,89}{32,06} \cdot S + \frac{22,40}{28,013} \cdot N + 0,7805 \cdot L_{\min} \quad (\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{kg}^{-1}); \quad (4.16)$$

kde: C, H, O, S, N, W jsou poměrná množství uhlíku, vodíku, kyslíku, síry, dusíku a veškeré vody v původním palivu ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
n součinitel přebytku vzduchu (–) (Obroučka, 2001).

Pro další vyhodnocení vzorků je stanoven hmotnostní tok paliva přiváděného do spalovacího zařízení z hlediska energetického využití. Účinnost spalovacího zařízení je 90 % a jmenovitý tepelný výkon je odstupňován od 20 kW do 300 kW.

4.3.7 Metodika testu fytotoxicity

Test fytotoxicity, respektive řeřichový test, je metoda vyhodnocení míry toxicity zkoumaného substrátu, která byla vypracována Výzkumným ústavem rostlinné výroby pro využití v kompostářské praxi. Jedná se o nejpoužívanější metodu, kde hodnocení fytotoxicity výluhu vzorku je přes index klíčivosti (IK) citlivé rostliny (řeřichy seté). Popisovaná metoda je založena na výpočtu indexu klíčivosti v prostředí vodného výluhu vzorku. Míra fytotoxicity, která je přímým odrazem obsahu toxických meziproduktů, vznikajících při zpracovávání organických odpadů, umožňuje kvalitativní ohodnocení výsledného materiálu. Kdy nepřítomnost fytotoxinů vyjádřených indexem klíčivosti (IK kolem 100 %) poukazuje na kvalitní úpravu materiálu. Pro možnou aplikaci zkoumaného vzorku do půdy je potřeba, aby index klíčivosti byl minimálně 50 %.

Výpočet IK (%):
$$IK = \frac{k_v \cdot l_v}{k_k \cdot l_k} \cdot 100 \quad (4.17)$$

Kde: k_v - klíčivost vzorku (%);

k_k - klíčivost kontroly (%);

l_v - průměrná délka kořínku vzorku (mm);

l_k - průměrná délka kořínku kontroly (mm).

Ve vhodné nádobě je naváženo 10 g zkoumaného materiálu, který je následně doplněn o destilovanou vodu. Množství destilované vody je dáno množstvím sušiny ve vzorku, kdy objem vody je 5 až 10x vyšší než sušina. Pokud je obsah sušiny 30 %, dávka vody je až 300 ml. Nádoba je uzavřena a protřepána v horizontální třepačce od výrobce IKA, typ HS 260 basic při standardní teplotě i tlaku po dobu dvou hodin. Následný roztok se zfiltruje a tím je připraven k aplikaci testu.

Samotný test probíhá v petriho miskách o průměru 5 cm, do kterých se vloží filtrační papír, který pokryje celé dno misky a zvlhčí se 1 ml vzorku. Připravené a uzavřené misky se vloží do inkubátoru od výrobce Memmert typ ICP (obr. 27). Tento inkubátor je vybaven kompresorovým chladicím agregátem. Ventilátor rozhání ochlazený vzduch v komoře. Topná tělesa jsou uložena přímo ve stěnách komory. V inkubátoru lze nastavit teplotu v rozsahu -10 °C až 60 °C. Semena klíčí v inkubátoru po dobu 24 hodin za úplné tmy při teplotě 25 °C, jako kontrolní varianta se používá destilovaná voda.



Obrázek 27. Inkubátor Memmert ICP (foto autorka)

5 Výsledky a diskuze

V první části této kapitoly jsou popsány výsledky na základě stanovení a ověření první hypotézy: „Energetický obsah biouhlu získaného z agroodpadů je závislý především na reakční teplotě“. Následně jsou uvedeny výsledky získané k ověření druhé hypotézy: „Existuje možná fytotoxicita získaného produktu pro půdní aplikace konkrétně na klíčení semen“. Výsledky procesů torrefikace a hydrotermální karbonizace jsou uvedeny podle zpracování jednotlivých agroodpadů.

5.1 Zpracování citrusové kůry

Prvním analyzovaným vzorkem této práce byl odpad ze zpracování citrusů – citrusová kůra. Zkoumanými vzorky byly jmenovitě: pomerančová kůra 1, dále označovaná (PK1), pomerančová kůra 2 (PK2) a grapefruitová kůra (GK). Tyto vzorky byly zpracovány torrefikačním procesem při nastavené teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba zdržení byla u všech nastavených teplot 30 minut. Vzorky byly dále analyzovány před a po torrefikaci na obsah vlhkosti, obsah popela, prvkového složení (C, H, N, S), spalného tepla a výhřevnosti. U všech vzorků byly během procesu torrefikace zaznamenány úbytky hmotnosti v čase. Následně je u těchto vzorků vypočítána stechiometrie.

5.1.1 Pomerančová kůra 1

Pomerančová kůra 1 byla torrefikována při nastavených teplotách 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba procesu byla 30 minut.

Výsledky elementární analýzy, obsahu vlhkosti, popela, spalného tepla a výhřevnosti jsou uvedeny v tabulce č 2.

Obsah vlhkosti v původním vzorku pomerančové kůry 1 je 69,52 % hm. Obsah popela v původním suchém vzorku je 3,42 % hm. Lopez-Velazquez et al., (2016) uvádí obsah popela v suchém vzorku pomerančové kůry 3,02 % hm. S rostoucí teplotou torrefikačního procesu se obsah popela zvyšuje. Nejvyšší hodnota popela (9,73 % hm.) je zaznamenána při teplotě procesu 275 °C.

Obsah uhlíku v původním vzorku v suchém stavu je 47,19 % hm. Obsah uhlíku vzrostl mezi původním vzorkem v suchém stavu a torrefikovaným vzorkem při teplotě 225 °C přes 10 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace se obsah uhlíku dále zvyšuje. Mezi teplotními stupni procesu 225 °C a 250 °C se obsah uhlíku zvýší o 5,39 % hm. Následný nárůst je 4,06 % hm. mezi teplotami 250 °C a 275 °C. V procentuálním vyjádření je nárůst obsahu uhlíku 49,09 % mezi vzorkem v suchém stavu a torrefikovaným vzorkem při teplotě 275 °C.

Obsah vodíku se během procesu snižuje na úkor uhlíku. Z počáteční hodnoty 5,94 % hm. u vzorku v původním stavu se obsah vodíku sníží o 1,48 % hm. na konečnou hodnotu 4,46 % hm. při teplotě procesu 275 °C. Lam et. al., (2016) naměřil obsah vodíku ve vzorku pomerančové kůry 5,80 % hm.

Obsah dusíku u torrefikovaných vzorků nepatrně narůstá. Nárůst obsahu dusíku během procesu torrefikace je 1,03 % hm. proti vzorku v původním suchém stavu.

Obsah síry ve vzorku v původním stavu a následně u torrefikovaných vzorků je zanedbatelný.

Tabulka 2. Průměrné složení pomerančové kůry 1 (PK 1) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>O_s</i>	<i>O_i</i>
PK 1, p. v.	69,52	1,04	14,38	1,81	0,31	0,06	12,91	5,57	3,47
PK 1, s. v.		3,42 (± 0,05)	47,19 (± 0,14)	5,94 (± 0,05)	1,01 (± 0,04)	0,07 (± 0,02)	42,37	18,26 (± 0,05)	16,97
PK 1 225 °C		6,54 (± 0,04)	57,60 (± 0,07)	5,09 (± 0,04)	1,58 (± 0,03)	0,08 (± 0,01)	29,10	21,91 (± 0,05)	20,80
PK 1 250 °C		7,78 (± 0,04)	62,99 (± 0,05)	4,69 (± 0,03)	1,88 (± 0,04)	0,09 (± 0,01)	22,57	24,66 (± 0,04)	23,64
PK 1 275 °C		9,73 (± 0,17)	67,05 (± 0,07)	4,46 (± 0,03)	2,04 (± 0,01)	0,09 (± 0,01)	16,64	25,60 (± 0,10)	24,63

(p. v. – původní vzorek; s. v. – suchý vzorek; PK 1 – pomerančová kůra)

Díky torrefikaci dochází k významnému snížení koncentrace kyslíku ve vzorku pomerančové kůry. Nejprve se obsah kyslíku snížil o 13,27 % hm. mezi původním vzorkem v suchém stavu a torrefikovaným vzorkem při teplotě 225 °C. Dále se obsah kyslíku u vzorků snížil o 6,53 % hm. mezi teplotami torrefikace 225 °C a 250 °C. Rozdíl v obsahu kyslíku mezi torrefikovanými vzorky při teplotě 250 °C a 275 °C je 5,93 % hm. Konečný obsah kyslíku u torrefikovaného vzorku při teplotě 275 °C je 16,64 % hm. Celkově se obsah kyslíku snížil během torrefikace o 60,73 % oproti původnímu vzorku v suchém stavu. Při porovnání prvkového složení vzorku pomerančové kůry s autorem Pathak et al., (2017), se v jeho publikaci dosahovalo stejných výsledků prvkového složení v sušině vzorku. Rozdíly jsou pouze ve vyšším zastoupení kyslíku (53,4 % hm.).

Spalné teplo se během torrefikace zvyšuje s rostoucí teplotou. Podobné výsledky publikoval například Volpe et al., (2015). Hodnoty výhřevnosti torrefikovaných vzorků se výrazně liší od vstupního vzorku. Nárůst výhřevnosti je téměř o 4 MJ.kg⁻¹ mezi původním vzorkem v suchém stavu a torrefikovaným vzorkem při teplotě 225 °C. Se zvyšující se teplotou procesu výhřevnost narůstá. Zvýší se o 2,84 MJ.kg⁻¹ mezi teplotami torrefikace 225 °C a 250 °C. A následně se výhřevnost zvýší o 0,99 MJ.kg⁻¹ mezi teplotami procesu 250 °C a 275 °C.

5.1.2 Pomerančová kůra 2

Pomerančová kůra 2 byla obdobně zpracována torrefikačním procesem při nastavených teplotách 225 °C, 250 °C a 275 °C a době procesu 30 minut. Výsledky elementární analýzy, obsahu vlhkosti, popela, spalného tepla a výhřevnosti jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Obsah vlhkosti je ve vzorku pomerančová kůra 2 68,51 % hm. Hodnota je srovnatelná s předchozím vzorkem pomerančová kůra 1. Obsah popela je v sušině vzorku 4,01 % hm. Volpe et al., (2015) naměřil obsah popel v sušině vzorku pomerančové kůry 2,60 % hm. Během torrefikace obsah popela ve vzorku narůstá. U torrefikovaného vzorku při teplotě 275 °C je obsah popela 9,84 % hm.

Tabulka 3. Průměrné složení pomerančové kůry 2 (PK 2) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ.kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
PK 2, p. v.	68,51	1,26	14,72	1,86	0,37	0,05	13,26	5,65	3,57
PK 2, s. v.		4,01	46,74	5,90	1,18	0,06	42,11	17,95	16,66
		(± 0,06)	(± 0,18)	(± 0,04)	(± 0,02)	(± 0,01)		(± 0,05)	
PK 2 225 °C		6,63	57,47	5,12	1,77	0,08	28,92	22,15	21,04
		(± 0,04)	(± 0,21)	(± 0,02)	(± 0,06)	(± 0,01)		(± 0,04)	
PK 2 250 °C		8,36	63,52	4,69	2,12	0,09	21,22	24,90	23,88
		(± 0,04)	(± 0,07)	(± 0,02)	(± 0,06)	(± 0,01)		(± 0,10)	
PK2 275 °C		9,84	67,38	4,52	2,25	0,09	15,93	25,95	24,97
		(± 0,08)	(± 0,07)	(± 0,01)	(± 0,05)	(± 0,01)		(± 0,01)	

(p. v. – původní vzorek; s. v. – suchý vzorek; PK – pomerančová kůra)

Obsah uhlíku ve vzorku roste na úkor kyslíku. Nárůst obsahu uhlíku je 10,73 % hm. mezi vzorkem v suchém stavu a torrefikovaným vzorkem při teplotě 225 °C. Následně během torrefikace při teplotě 250 °C se obsah uhlíku ve vzorku navýší o 6,05 % hm. Dále s rostoucí teplotou torrefikace (275 °C) se obsah uhlíku navýší o 3,86 % hm. Nárůst tohoto prvku ve vzorku mezi sušinou vzorku a torrefikovaným vzorkem při teplotě 275 °C je 44,16 %.

Vodík se během procesu nepatrně snižuje. V sušině vzorku je obsah vodíku 5,94 % hm. Dále se obsah tohoto prvku snižuje na konečnou hodnotu 4,46 % hm. v torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C. Obsah dusíku se během procesu ve vzorku nepatrně zvyšuje. Obsah síry je ve vzorku pomerančová kůra 2 také zanedbatelný.

Obsah kyslíku ve vzorku klesá. Počáteční obsah kyslíku v sušině vzorku je 42,11 % hm. Během torrefikace při teplotě 225 °C klesne obsah kyslíku ve vzorku o 13,19 % hm. S rostoucí teplotou procesu se obsah kyslíku dále snižuje. Obsah kyslíku v torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je 15,93 % hm. Celkově se během procesu obsah kyslíku snížil o 62,27 % proti vzorku v suchém stavu.

Spalné teplo a výhřevnost se během torrefikace u vzorků zvyšuje. V suchém stavu vzorku je hodnota výhřevnosti 16,66 MJ.kg⁻¹. Miranda et al., (2009) uvádí výhřevnost suchého vzorku pomerančové kůry 16,83 MJ.kg⁻¹. Během torrefikace při teplotě 225 °C vzroste výhřevnost o 4,38 MJ.kg⁻¹ proti vzorku v suchém stavu. Dále je nárůst výhřevnosti o 2,84 MJ.kg⁻¹ při teplotě torrefikace 250 °C. Nejvyšší výhřevnost (24,97 MJ.kg⁻¹) je u vzorku při teplotě procesu 275 °C. Volpe et al., (2017) naměřil hodnotu výhřevnosti 21,40 MJ.kg⁻¹ u torrefikovaného vzorku pomerančové kůry při teplotě 220 °C a dále hodnotu výhřevnosti 23,30 MJ.kg⁻¹ při teplotě torrefikace 250 °C.

5.1.3 Grapefruitová kůra

Grapefruitová kůra byla torrefikována jako u předešlých vzorků při teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba procesu byla 30 minut. Vzorky byly analyzovány na obsah vlhkosti, popela, prvkového složení, spalného tepla a výhřevnosti. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č 4.

Obsah vlhkosti v původním vzorku grapefruitové kůry je 69,99 % hm. Obsah popela se během procesu torrefikace zvyšuje. V sušině vzorku je obsah popela 4,41 % hm. Vzroste na konečnou hodnotu 9,70 % hm. při teplotě torrefikace 275 °C.

Obsah uhlíku se zvyšuje. Nárůst obsahu uhlíku je 10,73 % hm. v torrefikovaném vzorku při 225 °C oproti sušině vzorku. S rostoucí teplotou torrefikace již není nárůst obsahu uhlíku tak razantní. V torrefikovaném vzorku při teplotě 250 °C je obsah uhlíku o 5,01 % hm vyšší

proti torrefikovanému vzorku při teplotě 225 °C. Následně s rostoucí teplotou se obsah uhlíku navýší o 3,78 % hm. V torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je obsah uhlíku 66,75 % hm. Obsah uhlíku se během torrefikace zvýšil o 40,50 % proti sušině vzorku.

Tabulka 4. Průměrné složení grapefruitové kůry (GP) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
GK, p. v.	69,99	1,32	14,26	1,80	0,36	0,06	12,25	5,48	3,38
GK, s. v.		4,41 (± 0,08)	47,51 (± 0,19)	5,99 (± 0,05)	1,20 (± 0,03)	0,07 (± 0,01)	40,82	18,27 (± 0,05)	16,96
GK 225 °C		6,67 (± 0,06)	57,96 (± 0,17)	5,10 (± 0,01)	1,76 (± 0,06)	0,08 (± 0,01)	28,43	22,19 (± 0,04)	21,07
GK 250 °C		8,67 (± 0,08)	62,97 (± 0,04)	4,76 (± 0,02)	2,01 (± 0,05)	0,08 (± 0,01)	21,51	24,40 (± 0,10)	23,37
GK 275 °C		9,70 (± 0,10)	66,75 (± 0,15)	4,57 (± 0,02)	2,18 (± 0,03)	0,08 (± 0,01)	16,72	25,64 (± 0,01)	24,64

(p. v. – původní vzorek; s. v. – suchý vzorek; GP – grapefruitová kůra)

Obsah vodíku se ve vzorku grapefruitové kůry během procesu s rostoucí teplotou snižuje. V sušině vzorku je obsah vodíku 5,99 % hm., sniží se o 1,42 % hm. na konečnou hodnotu 4,57 % hm. při teplotě torrefikace 275 °C. Obsah dusíku se nepatrně ve vzorku během torrefikace zvyšuje. Obsah síry je u tohoto vzorku také zanedbatelný.

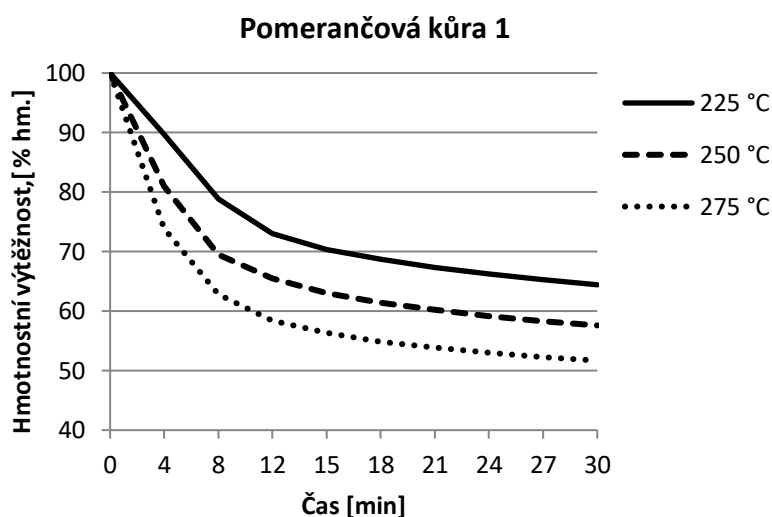
Obsah kyslíku ve vzorku během torrefikace klesá. Počáteční obsah kyslíku v sušině vzorku je 40,82 % hm. Úbytek obsahu kyslíku v torrefikovaném vzorku při teplotě 225 °C je 12,39 % hm. proti sušině vzorku. Dále obsah kyslíku klesne o 6,92 % hm. mezi teplotními kroky 225 °C a 250 °C. V torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je obsah kyslíku 16,72 % hm. Obsah kyslíku se snížil o 4,79 % hm proti torrefikovanému vzorku při teplotě 225 °C. Obsah kyslíku ve vzorku během torrefikace klesl o 59,04 %. proti vzorku v suchém stavu.

Spalné teplo a výhřevnost se u vzorků grapefruitové kůry během procesu zvyšuje, stejně tak jako u kůry pomerančové. Největší nárůst výhřevnosti je mezi sušinou vzorku a torrefikací při teplotě 225 °C. Výhřevnost se zvýší o 4,11 MJ.kg⁻¹. S rostoucí teplotou procesu se

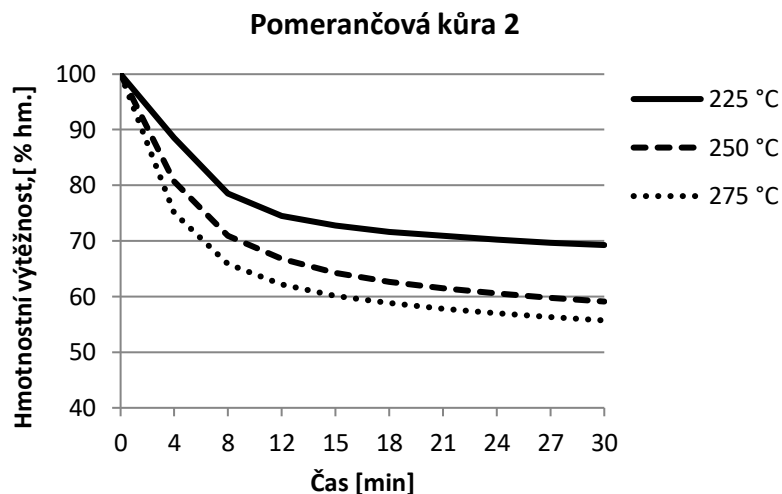
výhřevnost zvýší o $2,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ při teplotě torrefikace $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Výhřevnost vzorku pomerančové kůry je $24,64 \text{ MJ.kg}^{-1}$ při teplotě procesu $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Nárůst proti teplotě torrefikace $250 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1,27 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

5.1.4 Úbytky hmotnosti citrusové kůry během torrefikace

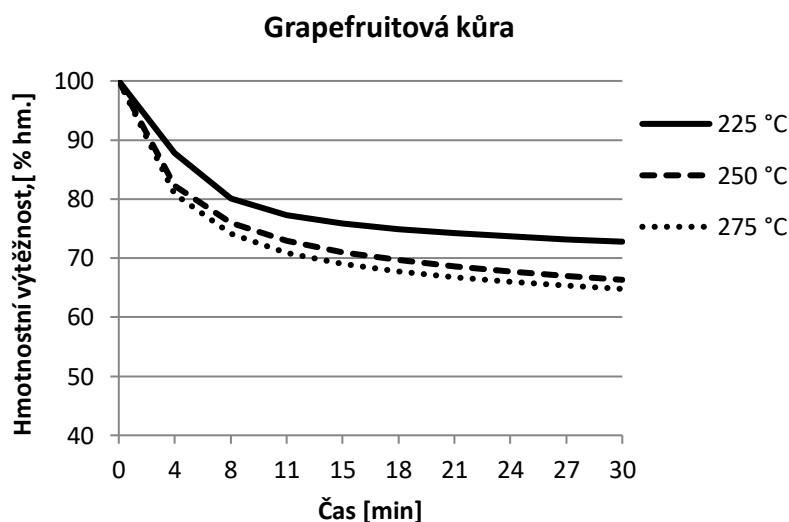
Na obrázcích 28-30 jsou znázorněny křivky úbytku hmotnosti v závislosti na čase zkoumaných vzorků citrusové kůry během torrefikace při nastavených teplotách $225 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Úbytek hmotnosti u vzorků PK 1 a 2 ukazují podobné časově závislé křivky. Tyto křivky se vzájemně mírně posunují kvůli různému elementárnímu složení, zejména ve vlhkosti jednotlivých vzorků a obsahu popela. Podobné výsledky byly stanoveny u autorů (Volpe et al., 2015; Volpe et al., 2017), kde byly teploty zpracování v rozmezí $200\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$. U vzorků grapefruitové kůry jsou hmotnostní ztráty nižší o přibližně 10 % ve srovnání se vzorky pomerančové kůry. Tato nižší ztráta hmotnosti v grapefruitové kůře lze vysvětlit především vyšším obsahem popela.



Obrázek 28. Hmotnostní výtěžnost pomerančové kůry 1 při různých teplotách v závislosti na čase



Obrázek 29. Hmotnostní výtěžnost pomerančové kůry 2 při různých teplotách v závislosti na čase



Obrázek 30. Hmotnostní výtěžnost grapefruitové kůry při různých teplotách v závislosti na čase

5.1.5 Stechiometrické výpočty

Výsledné hodnoty stechiometrické analýzy uvedené v tabulkách 5–7 ukazují na podobné parametry vzorků pomerančové a grapefruitové kůry. Z uvedených výsledků je patrné rostoucí množství spotřeby spalovacího vzduchu a rostoucí koncentraci spalin v závislosti na teplotě zpracování. Výsledné koncentrace emisí oxidu uhličitého také ukazují, že vlastnosti zpracovaných vzorků se mění s teplotou toku z původní biomasy, která má typicky vysokou koncentraci CO₂ ve spalinách (Malat'ák et al., 2017) a snižuje na koncentrace, které

odpovídají vlastnosti uhlí (Vassilev et al., 2015). Tyto stechiometrické parametry mají významný vliv na celkovou účinnost spalovacích zařízení (Malaták & Bradna, 2017) a na koncentrace emisí. Podobné výsledky byly získány při hodnocení potenciálu biomasy odpadu (Brunerová et al., 2017).

Tabulka 5. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování pomerančové kůry 1

			PK 1 s. v.	PK 1 225 °C	PK 1 250 °C	PK 1 275 °C
L_{\min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,35	5,49	6,08	6,58
$v_{\text{sp}}^{\text{s min}}$	Teoretické objemové množství suchých spalin	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,28	5,37	5,93	6,40
v_{CO_2}	Objemové množství CO_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,88	1,07	1,17	1,25
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Objemové množství H_2O	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,83	0,79	0,76	0,76
v_{N_2}	Objemové množství N_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	3,40	4,30	4,76	5,57
CO_2^{max}	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(% vol.)	20,45	19,90	19,69	19,44

(s. v. – suchý vzorek; PK 1 – pomerančová kůra 1; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

Tabulka 6. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování pomerančové kůry 2

			PK 2 s. v.	PK 2 225 °C	PK 2 250 °C	PK 2 275 °C
L_{\min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,31	5,49	6,18	6,65
$v_{\text{ssp}}^{\text{min}}$	Teoretické objemové množství suchých spalin	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,28	5,37	6,02	6,46
v_{CO_2}	Objemové množství CO_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,87	1,07	1,18	1,25
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Objemové množství H_2O	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,83	0,79	0,77	0,77
v_{N_2}	Objemové množství N_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	3,37	4,30	4,84	5,21
CO_2^{max}	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(%)	20,45	19,90	19,58	19,35

(s. v. – suchý vzorek; PK 2 – pomerančová kůra 2; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

Tabulka 7. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování grapefruitové kůry.

			GK	GK	GK	GK
			s. v.	225 °C	250 °C	275 °C
L_{\min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,44	5,55	6,13	6,58
$v_{\text{ssp min}}$	Teoretické objemové množství suchých spalin	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,36	5,42	5,97	6,39
v_{CO_2}	Objemové množství CO_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,88	1,08	1,17	1,24
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Objemové množství H_2O	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,84	0,79	0,77	0,77
v_{N_2}	Objemové množství N_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	3,48	4,35	4,80	5,15
CO_2_{max}	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(%)	20,21	19,83	19,55	19,37

(s. v. – suchý vzorek; GP – grapefruitová kůra; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

V tabulce č. 8 jsou uvedeny výsledné parametry hmotnostního toku paliva do spalovacího zařízení podle tepelného výkonu. Tepelný výkon je odstupňován od malých spotřebičů (20 kW) až do středního spalovacího zařízení (300 kW). Hmotnostní tok paliva, v závislosti na tepelném výkonu spalovacího zařízení, s rostoucí teplotou torrefikačního zpracování klesá. Tento pokles je závislý především na velikosti výhřevnosti jednotlivých vzorků.

Tabulka 8. Hmotnostní tok paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon

Vzorky	Tepelný výkon (kW)			
	20	50	100	300
PK 1, s. v.	4,71	11,79	23,58	70,74
PK 1 225 °C	3,84	9,61	19,23	57,69
PK 1 250 °C	3,38	8,46	16,92	50,76
PK 1 275 °C	3,24	8,12	16,24	48,72
PK 2, s. v.	4,80	12,00	24,00	72,02
PK 2 225 °C	3,80	9,50	19,01	57,05
PK 2 250 °C	3,35	8,37	16,75	50,25
PK 2 275 °C	3,20	8,01	16,02	48,07
GK, s. v.	4,71	11,79	23,58	70,74
GK 225 °C	3,80	9,50	19,01	57,04
GK 250 °C	3,42	8,56	17,12	51,36
GK 275 °C	3,24	8,11	16,23	48,69

(s. v. – suchý vzorek; PK 1 – pomerančová kůra 1, PK 2 – pomerančová kůra 2, GP – grapefruitová kůra; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

5.2 Zpracování odpadu z vinné révy

Zpracovanými odpadními materiály z vinné révy byly konkrétně – matolína z bílých hroznů (MB), matolína z modrých hroznů (MM) a třápiny z hroznů bílé odrůdy vinné révy (TR). U vzorků byla stanovena původní vlhkost. Tyto jmenované vstupní materiály byly torrefikovány při nastavené teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba zdržení byla u všech vzorků 30 minut. Během procesu byly zaznamenávány úbytky hmotnosti v čase. Vzorky byly analyzovány před a po torrefikaci na obsah vlhkosti, obsah popela, prvkové složení (C, H, N, S), spalné teplo a výhřevnost. Dále byly vypočítány stechiometrické výpočty.

5.2.1 Matolína z bílých hroznů

V tabulce č. 9 jsou výsledky obsahu vlhkosti, obsahu popela, prvkového složení, spalného tepla a výhřevnost před a po torrefikaci.

Obsah vlhkosti v původním vzorku MB je 51,77 % hm. Obsah popela během torrefikace ve vzorku pozvolna narůstá. V suchém stavu vzorku je obsah popela 6,13 % hm. Botelho et. al., (2018) uvádí hodnotu popela v suchém stavu matoliny 4,0 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace obsah popela vzroste o 1,12 % hm. V torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je obsah popela 7,25 % hm.

Tabulka 9. Průměrné složení matoliny z bílých hroznů (MB) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
MB, p. v.	51,77	2,95	25,70	2,91	0,79	0,03	15,86	10,44	8,54
MB, s. v.		6,13 (± 0,04)	53,29 (± 0,13)	6,03 (± 0,03)	1,64 (± 0,04)	0,03 (± 0,01)	32,88	21,65 (± 0,03)	20,33
MB 225 °C		5,88 (± 0,01)	56,54 (± 0,03)	5,85 (± 0,01)	1,75 (± 0,02)	0,03 (± 0,01)	29,95	23,05 (± 0,06)	21,78
MB 250 °C		6,62 (± 0,04)	60,67 (± 0,09)	5,71 (± 0,02)	1,86 (± 0,03)	0,03 (± 0,02)	25,11	24,95 (± 0,04)	23,71
MB 275 °C		7,25 (± 0,3)	64,96 (± 0,02)	5,57 (± 0,03)	1,96 (± 0,01)	0,03 (± 0,01)	20,22	26,82 (± 0,02)	25,61

(p. v. – původní vzorek; s. v. – suchý vzorek; MB – matolína z bílých hroznů)

Obsah uhlíku ve vzorku se během procesu torrefikace zvyšuje, zatímco obsah vodíku a kyslíku u torrefikovaných vzorků klesá. Zvýšení obsahu uhlíku je způsobeno snížením obsahu vodíku a kyslíku z důvodu, že prchavé složky obsahující tyto prvky, jsou odstraněny během torrefikace (Chiou et al., 2015). U torrefikátu matoliny z bílých hroznů se obsah uhlíku zvýšil při nastavené teplotě torrefikace 225 °C o 3,25 % hm. proti původnímu vzorku v suchém stavu. K největšímu nárůstu obsahu uhlíku došlo mezi teplotami procesu 250 °C a 275 °C, kde se obsah uhlíku zvýšil o 4,29 % hm. Obsah uhlíku v torrefikátu MB při nastavené teplotě 275 °C je 64,96 % hm. Během torrefikace se obsah uhlíku zvýšil o 21,90 % proti vzorku v původním stavu. Pala et al., (2014) uvádí obsah uhlíku 55,92 % hm. ve vzorku torrefikátu matoliny při teplotě procesu 225 °C, době zdržení 30 minut.

Obsah vodíku u sledovaného vzorku během torrefikace nepatrně klesá. Vzorek matoliny z bílých hroznů v suchém stavu obsahuje 6,03 % hm. vodíku. Podobný obsah vodíku v matolině z bílých hroznů naměřil Burg et. al., (2016) a to 5,82 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace se obsah vodíku snížil na 5,57 % hm. v torrefikátu vzorku při teplotě 275 °C. Obsah dusíku se během procesu zvyšuje zanedbatelným tempem. Obsah síry ve vzorku je zanedbatelný.

Obsah kyslíku ve vzorku klesá s rostoucí teplotou torrefikace. V sušině vzorku je obsah kyslíku 32,88 % hm. Ve torrefikátu MB při teplotě procesu 225 °C je obsah kyslíku o 2,93 % hm. nižší. Dále se snížil o 4,84 % hm. během torrefikace při teplotě 250 °C a o 4,89 % hm. při teplotě torrefikace 275 °C. Konečný obsah kyslíku ve vzorku při teplotě torrefikace 275 °C je 20,22 % hm. Obsah kyslíku se celkově během torrefikace snížil o 38,5 %.

Chiou et. al., (2015) uvádí hodnotu kyslíku 33,49 % hm. u teploty torrefikace 230 °C a době zdržení 40 minut. Při teplotě torrefikace 260 °C, době zdržení 40 minut, stejný autor uvádí hodnotu obsahu kyslíku 27,30 % hm.

Spalné teplo a výhřevnost se u vzorku zvyšuje s rostoucí teplotou torrefikace. Výhřevnost se mezi suchým vzorkem a torrefikátem při teplotě 225 °C zvýšila pouze o 1,45 MJ.kg⁻¹. Dále mezi teplotami torrefikace 225 °C a 250 °C se výhřevnost zvýšila o 1,93 MJ.kg⁻¹. Hodnota výhřevnosti torrefikovaného vzorku při teplotě 275 °C je 25,61 MJ.kg⁻¹. Nárůst výhřevnosti mezi teplotami 250 °C a 275 °C je také téměř 2 MJ.kg⁻¹. Pala et al., (2014) naměřil výhřevnost 23,12 MJ.kg⁻¹ v torrefikovaném vzorku matoliny při teplotě 250 °C a době zdržení 30 minut. Při teplotě torrefikace 300 °C a stejné době zdržení, naměřil Pala et al., (2014) výhřevnost 25,29 MJ.kg⁻¹.

5.2.2 Matolina z modrých hroznů

V tabulce č. 10 jsou výsledky rozborů matoliny z modrých hroznů (MM) před a po torrefikaci.

Obsah vlhkosti v původním vzorku matoliny z modrých hroznů je 58,25 % hm. Obsah popela se u vzorku během torrefikace zvyšuje. V sušině vzorku je obsah popela 5,00 % hm., během torrefikačního procesu se zvýší o 1,83 % hm. Obsah popela v torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je obsah popela 6,83 % hm.

Obsah uhlíku se během torrefikace zvyšuje na úkor vodíku a kyslíku. Obsah uhlíku v původním vzorku matoliny z modrých hroznů je 54,04 % hm. Během torrefikace při teplotě 225 °C vzroste obsah uhlíku o 2,60 % hm. proti sušině vzorku. K největšímu nárůstu obsahu uhlíku došlo mezi teplotami procesu 250 °C a 275 °C, kde se obsah uhlíku navýšil o 4,32 % hm. Obsah uhlíku v torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je 64,92 % hm. Celkový nárůst obsahu uhlíku ve vzorku během torrefikace je 20,13 %. Chiou et al. (2015) uvádí obsah uhlíku ve stejném vzorku 51,44 % hm. při nastavené teplotě torrefikace 230 °C a době zdržení 40 minut. A následně obsah uhlíku 56,43 % hm. při teplotě torrefikace 260 °C, době zdržení 40 minut.

Tabulka 10. Průměrné složení matoliny z modrých hroznů (MM) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
MM, p. v.	58,27	2,09	22,55	2,56	0,89	0,03	13,63	9,25	7,27
MM, s. v.		5,00	54,04	6,13	2,13	0,03	32,67	22,17	20,83
		(± 0,03)	(± 0,09)	(± 0,05)	(± 0,06)	(± 0,01)		(± 0,04)	
MM 225 °C		5,46	56,64	6,03	2,22	0,03	29,62	23,44	22,13
		(± 0,05)	(± 0,08)	(± 0,03)	(± 0,03)	(± 0,01)		(± 0,08)	
MM 250 °C		5,87	60,60	5,93	2,40	0,03	25,17	25,24	23,94
		(± 0,04)	(± 0,10)	(± 0,02)	(± 0,03)	(± 0,01)		(± 0,05)	
MM 275 °C		6,83	64,92	5,84	2,52	0,03	19,86	27,12	25,84
		(± 0,3)	(± 0,02)	(± 0,03)	(± 0,06)	(± 0,01)		(± 0,10)	

(p. v. – původní vzorek; s. v. – suchý vzorek; MM – matolina z modrých hroznů)

V suchém stavu vzorku matoliny z modrých hroznů je obsah vodíku 6,13 % hm. Burg et al., (2016) uvádí hodnotu vodíku v matolině z modrých hroznů 5,96 % hm. Obsah vodíku se dále během torrefikace se zvyšující teplotou nepatrně snižuje. V torrefikátu při teplotě 275 °C je obsah vodíku 5,84 % hm. Obsah dusíku se ve vzorku zvyšuje zanedbatelným tempem. Obsah síry ve vzorku je zanedbatelný.

Obsah kyslíku ve vzorku během torrefikace klesá. V sušině vzorku je obsah kyslíku 32,67 % hm. Zhang et al., (2018) uvádí obsah kyslíku v suchém stavu matoliny 41,91 % hm. Největší rozdíl úbytku kyslíku ve vorku je mezi teplotami torrefikace 250 °C a 275 °C. Obsah kyslíku ve vorku se mezi těmito teplotami sníží o 5,31 % hm. Během torrefikace se obsah kyslíku celkově sníží o 39,21 %.

Spalné teplo a výhřevnost se během torrefikace zvyšuje s rostoucí teplotou procesu. V suchém stavu vzorku byla naměřená výhřevnost 20,83 MJ.kg⁻¹. Výhřevnost se ve vzorku během první nastavené teploty torrefikace 225 °C zvýšila o 1,3 MJ.kg⁻¹. Dále s rostoucí teplotou torrefikace je nárůst výhřevnosti ve vzorku přibližně 2 MJ.kg⁻¹. Výhřevnost v torrefikátu při teplotě 275 °C je 25,84 MJ.kg⁻¹.

5.2.3 Třapiny z hroznů bílé odrůdy vinné révy

Třapiny z hroznů bílé odrůdy vinné révy byly podrobeny torrefikačnímu procesu. Dále byly analyzovány na obsah popela, prvkové složení, spalné teplo a výhřevnost. V tabulce č. 11 jsou uvedeny výsledky vzorků před a po torrefikaci.

Obsah vlhkosti v původním vzorku třapin je 69,81 % hm. Podobné výsledky publikovala González-Centeno et al., (2010), kde u deseti zkoumaných vzorků třapin je vlhkost v průměru 66,16 % hm.

Vzorek třapin v suchém stavu obsahuje poměrně velké množství popela (8,23 % hm.). Ve srovnání s dřevní biomasou například Prins et. al., (2006) stanovil obsah popela v suchém stavu buku na 1,2 % hm. a modřínu 0,1 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace se obsah popela ve vzorku zvyšuje. Nejvyšší obsah popela (13,60 % hm.) je v torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C.

Během torrefikace dochází k nárůstu obsahu uhlíku ve vzorku. V suchém stavu je obsah uhlíku ve třapinách 46,40 % hm. Podobné výsledky publikovala Deiana et. al., (2009), uvádí obsah uhlíku ve třapinách v suchém stavu 46,10 % hm. K největšímu nárůstu obsahu uhlíku dochází mezi vzorkem v suchém stavu a torrefikátem při teplotě 225 °C. Obsah uhlíku vzroste o 8,16 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace je nárůst obsahu uhlíku již pomalejší.

V torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je obsah uhlíku 63,45 % hm. Obsah uhlíku se ve vzorku třapin během torrefikace celkově zvýší o 36,75 %.

Obsah vodíku ve vzorku během procesu nepatrně klesá. V původním vzorku v suchém stavu je obsah vodíku 5,47 % hm. V průběhu torrefikace obsah vodíku v torrefikátu při teplotě procesu 275 °C klesne na hodnotu 4,32 % hm.

Tabulka 11. Průměrné složení třapin z bílých hroznů vinné révy (TR) před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>O_s</i>	<i>O_i</i>
TR, p. v.	69,81	2,48	14,01	1,65	0,21	0,03	11,83	5,28	3,21
TR, s. v.		8,23 (± 0,03)	46,40 (± 0,13)	5,47 (± 0,01)	0,69 (± 0,01)	0,03 (± 0,01)	39,18	17,49 (± 0,03)	16,30
TR 225 °C		10,61 (± 0,02)	54,56 (± 0,08)	4,83 (± 0,03)	1,03 (± 0,03)	0,03 (± 0,01)	28,93	20,99 (± 0,08)	19,94
TR 250 °C		12,38 (± 0,03)	59,92 (± 0,10)	4,46 (± 0,02)	1,25 (± 0,02)	0,03 (± 0,01)	21,96	23,24 (± 0,09)	22,27
TR 275 °C		13,60 (± 0,05)	63,45 (± 0,02)	4,32 (± 0,03)	1,28 (± 0,06)	0,03 (± 0,01)	17,32	24,93 (± 0,04)	23,98

(p. v. – původní vzorek; s. v. – suchý vzorek; TR – matolína z modrých hroznů)

Ve sledovaném vzorku v suchém stavu je obsah dusíku 0,69 % hm. Deiana et. al., (2009) uvádí hodnotu dusíku v třapinách v suchém stavu 0,40 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace obsah dusíku nepatrně stoupá na konečný obsah dusíku 1,28 % hm. v torrefikovaném vzorku při teplotě procesu 275 °C. Obsah síry ve vzorku je zanedbatelný.

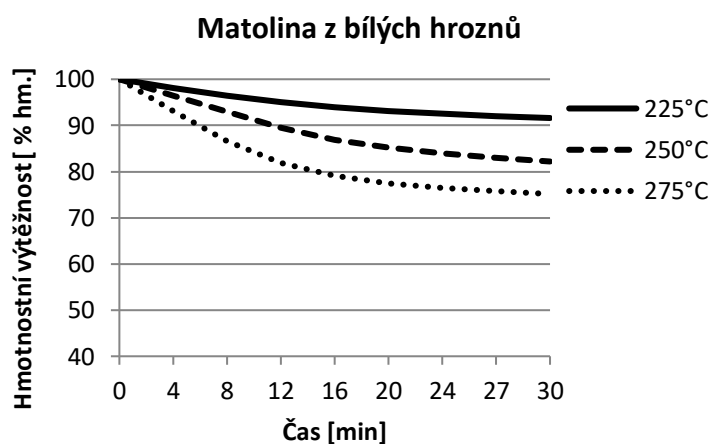
Vzorek třapin v suchém stavu obsahuje 39,18 % hm. kyslíku. Během torrefikace třapin při teplotě 225 °C se obsah kyslíku snížil o 10,25 % hm. Se zvyšující se teplotou torrefikace obsah kyslíku dále klesá. Obsah kyslíku v torrefikovaném vzorku při teplotě 275 °C je 17,32 % hm. Celkově obsah kyslíku klesl během torrefikace proti původnímu vzorku o 44,20 %.

Spalné teplo a výhřevnost se u vzorku zvyšuje s rostoucí teplotou torrefikace. Výhřevnost třapin v sušině je 16,30 MJ.kg⁻¹. Během torrefikace při teplotě 225 °C výhřevnost vzroste o 3,64 MJ.kg⁻¹. Při nastavené teplotě torrefikace 250 °C je nárůst výhřevnosti 2,33 MJ.kg⁻¹. Dále s rostoucí teplotou torrefikace se výhřevnost navýší pouze o 1,71 MJ.kg⁻¹. Hodnota

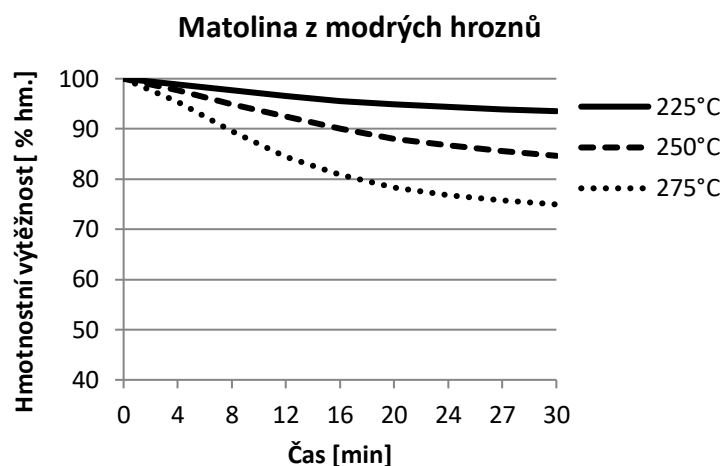
výhřevnosti třapin je $23,98 \text{ MJ.kg}^{-1}$ u torrefikovaného vzorku při teplotě $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Chen et. al., (2015) uvádí hodnotu výhřevnosti stonku bavlny v suchém stavu $16,53 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Dále uvádí hodnotu výhřevnosti $18,85 \text{ MJ.kg}^{-1}$ u torrefikovaného stonku bavlny při teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$, době zdržení 30 minut.

5.2.4 Úbytky hmotnosti matoliny z bílých, modrých hroznů a třapin z hroznů bílé odrůdy vinné révy během torrefikace

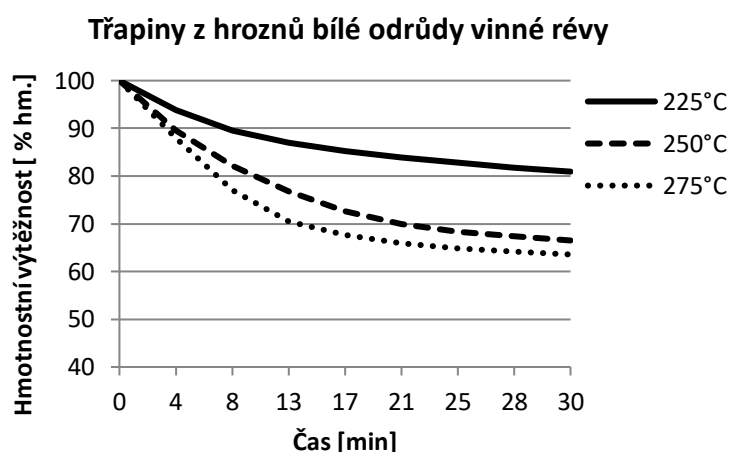
Na obrázcích č. 31-33 jsou uvedeny úbytky hmotnosti jednotlivých vzorků během torrefikace při různých teplotách. Porovnání výsledků matoliny z bílých a modrých hroznů ukazuje na téměř shodné průběhy úbytku hmotnosti v závislosti na čase. Tyto průběhy jsou od sebe nepatrně posunuty vlivem různého prvkového složení, a to především ve vlhkosti jednotlivých vzorků a popela. Podobných výsledků bylo stanoveno u autora Pala et al., (2014), kde teploty torrefikace jsou $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. U vzorků třapin je průběh hmotnostního úbytků za stanovených teplot posunut přibližně o 10 % níž, než je stanoveno u vzorků matolín. Tento nižší hmotnostní úbytek u vzorků z třapin se dá vysvětlit například vyšší koncentrací popela a vlhkostí v původním vzorku.



Obrázek 31. Hmotnostní výtěžnost matoliny z bílých hroznů při různých teplotách v závislosti na čase



Obrázek 32. Hmotnostní výtěžnost matoliny z modrých hroznů při různých teplotách v závislosti na čase



Obrázek 33. Hmotnostní výtěžnost třapin z hroznů bílé odrůdy vinné révy při různých teplotách v závislosti na čase

5.2.5 Stechiometrické výpočty

Výsledné hodnoty uvedené v tabulkách 12 až 14 ukazují na stechiometrické rozdíly v původních nezpracovaných vzorcích matolin a třapin. Tyto rozdíly mezi vzorky se snižují se zvyšující se procesní teplotou torrefikace, tento stav byl zaznamenán i při zpracování odpadů z citrusové kůry (Tomelová et al., 2018). Především množství spotřeby spalovacího vzduchu, množství a koncentrace spalin u původních vzorků matolin a třapin jsou významné pro původní nezpracované vzorky, kdy tyto rozdíly jsou až 20 %. Za zvyšujících procesních teplot až do 275 °C se rozdíly mezi posuzovanými vzorky snižují na 6 %.

Vzhledem k dynamice spalovacích procesů v oblastech difúzního spalování při oxidačních reakcích vzorky matolin vykazují vyšší koncentrace oxidu uhličitého než u vzorků třapin, tyto koncentrace rostou i s torrefikační úpravou. Rovněž dusík obsažen ve

vzorcích roste s rostoucí teplotou torrefikace, a tím se zvyšuje i koncentrace palivového dusíku ve spalínách, který při procesu spalování reaguje s kyslíkem za vzniku palivových oxidů dusíků v kouřových spalínách (Díaz-Ramírez et al., 2014). Největší objem dusíku ve spalínách je stanoven u matoliny z modrých hroznů po torrefikačním zpracování při nastavené teplotě 275 °C, kde maximální hodnota N₂ je 10,91 m³.kg⁻¹ v suchých spalínách.

Maximální procentuální koncentrace oxidu uhličitého s narůstající procesní teplotou torrefikace se u vzorků snižuje a zároveň se redukuje rozdíly mezi vzorky matoliny a třapiny. Stechiometrická analýza ukazuje, že torrefikace má pozitivní vliv na kvalitu těchto vzorků, ale i na konverzi se spalovacím zařízením, kdy se zvyšující se procesní teplotou torrefikace se vyrovnávají stechiometrické vlastnosti posuzovaných vzorků matolin a třapin.

Tabulka 12. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování matoliny z bílých hroznů

			MB s. v.	MB 225 °C	MB 250 °C	MB 275 °C
L _{min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	(m ³ .kg ⁻¹)	5,23	5,57	6,06	6,57
v _{ssp min}	Teoretické objemové množství suchých spalín	(m ³ .kg ⁻¹)	5,08	5,41	5,87	6,35
vCO ₂	Objemové množství CO ₂	(m ³ .kg ⁻¹)	0,99	1,05	1,13	1,21
vH ₂ O	Objemové množství H ₂ O	(m ³ .kg ⁻¹)	1,11	1,12	1,14	1,17
vN ₂	Objemové množství N ₂	(m ³ .kg ⁻¹)	8,59	9,14	9,95	10,78
CO ₂ max	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalínách	(% vol.)	19,44	19,38	19,17	18,98

(s. v. – suchý vzorek; MB – matolina z bílých hroznů; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

Tabulka 13. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování matoliny z modrých hroznů

			MM s. v.	MM 225 °C	MM 250 °C	MM 275 °C
L _{min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	(m ³ .kg ⁻¹)	5,33	5,64	6,11	6,65
v _{ssp min}	Teoretické objemové množství suchých spalín	(m ³ .kg ⁻¹)	5,18	5,47	5,91	6,41
vCO ₂	Objemové množství CO ₂	(m ³ .kg ⁻¹)	1,01	1,05	1,13	1,21
vH ₂ O	Objemové množství H ₂ O	(m ³ .kg ⁻¹)	1,13	1,14	1,17	1,21
vN ₂	Objemové množství N ₂	(m ³ .kg ⁻¹)	8,75	9,26	10,03	10,91
CO ₂ max	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalínách	(% vol.)	19,35	19,21	19,01	18,78

(s. v. – suchý vzorek; MM – matolina z modrých hroznů; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

Tabulka 14. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování třapin

			TŘ s. v.	TŘ 225 °C	TŘ 250 °C	TŘ 275 °C
L_{\min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,26	5,16	5,77	6,20
$V_{\text{ssp min}}$	Teoretické objemové množství suchých spalin	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,19	5,04	5,62	6,02
v_{CO_2}	Objemové množství CO_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,86	1,01	1,11	1,18
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Objemové množství H_2O	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,97	0,97	0,98	1,00
v_{N_2}	Objemové množství N_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	6,99	8,46	9,46	10,17
CO_2_{max}	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(% vol.)	20,53	20,05	19,76	19,53

(s. v. – suchý vzorek; TŘ – třapiny; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

V tabulce č. 15 jsou uvedeny výsledné hodnoty hmotnostního toku jednotlivých vzorků pro spalovací proces o jmenovitém tepelném výkonu spalovacího zařízení v rozmezí 20 až 300 kW. Výsledky ukazují na velký rozdíl mezi původní vzorky matolin a třapin, který je až 21 % hm. Tento rozdíl je během torrefikace za procesních teplot až do 275 °C snížen na pouhých 6 %. Hmotnostní tok paliva, v závislosti na tepelném výkonu spalovacího zařízení, s rostoucí teplotou torrefikačního zpracování klesá. Tento rozdíl je závislý především na velikosti výhřevnosti vzorku.

Tabulka 15. Hmotnostní tok paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon

Vzorky		Tepelný výkon (kW)			
		20	50	100	300
MB s.v.	Hmotnostní tok paliva ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	4,42	11,06	22,13	66,39
MB 225 °C		4,13	10,33	20,66	62,00
MB 250 °C		3,79	9,49	18,98	56,95
MB 275 °C		3,51	8,78	17,57	52,72
MM s.v.		4,32	10,80	21,60	64,80
MM 225 °C		4,07	10,17	20,34	61,02
MM 250 °C		3,75	9,39	18,79	56,37
MM 275 °C		3,48	8,70	17,41	52,23
TŘ s.v.		5,52	13,81	27,61	82,84
TŘ 225 °C		4,51	11,28	22,57	67,71
TŘ 250 °C		4,04	10,10	20,21	60,63
TŘ 275 °C		3,75	9,38	18,76	56,28

(s. v. – suchý vzorek; MB – matolina z bílých hroznů, MM – matolina z modrých hroznů, TŘ- třapiny; 225, 250, 275 – teplota torrefikace (°C))

5.3 Zpracování odpadu z bílého hlávkového zelí

Odpad z bílého hlávkového zelí obsahoval lupeny včetně košťálů. Tento odpad byl zpracován torrefikací a hydrotermální karbonizací. Torrefikace opět probíhala při nastavené teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba zdržení byla 30 minut. Během torrefikačních úprav vzorků byly sledovány hmotnostní úbytky v závislosti na čase. Dále byla stanovena celková vlhkost, obsah popela, prvkový rozbor, spalné teplo a výhřevnost před a po torrefikaci.

Hydrotermální karbonizace bílého hlávkového zelí byla provedena nejprve na původním čerstvém vzorku za nastavené teploty 180 °C, 225 °C, doba zdržení byla 30 minut. Dále na suchém, mletém vzorku, kdy bylo hlávkové zelí vysušeno a následně střížným mlýnem namleto na velikost 1 mm. Tento vzorek mletého hlávkového zelí byl karbonizován při stejné teplotě jako v předchozím případě 180 °C a 225 °C, doba zdržení byla opět 30 minut.

Na základě naměřených parametrů byly stanoveny stechiometrické výpočty.

5.3.1 Torrefikace odpadu z bílého hlávkového zelí

Bílé hlávkové zelí bylo torrefikováno při třech nastavených teplotách 225 °C, 250 °C a 275 °C, doba procesu byla 30 minut. Dále byl odpad analyzován na obsah popela, prvkové složení, spalné teplo a výhřevnost. V tabulce č. 16 jsou uvedeny výsledky vzorků před a po torrefikaci.

Výsledky analýz ukazují na pozitivní vliv torrefikace na posuzovaný vzorek bílého hlávkového zelí. Obsah vlhkosti v původním vzorku je 75,12 % hm. Suchý vzorek bílého hlávkového zelí má velké zastoupení popela 15,61 % hm. Van der Stelt et al., (2011) uvádí obsah popela v suchém stavu ve vzorku dřeva pouze 1,3 % hm. Se zvyšující se teplotou torrefikace, obsah popela ve vzorku stoupá. Při teplotě torrefikace 250 °C se obsah popela zvýšil na 21,17 % hm. a při teplotě torrefikace 275 °C dosahuje obsah popela až 24,60 % hm. Abdul Samad et. al., (2017) naměřil obsah popela v suchém vzorku odpadu z jídla 16,89 % hm. Van der Stelt et al., (2011) uvádí obsah popela 1,5 % hm. v torrefikovaném vzorku dřeva za obdobné teploty 250 °C. Doba zdržení byla také 30 minut.

Obsah uhlíku se během procesu torrefikace zvyšuje s rostoucí teplotou na úkor kyslíku a vodíku, což vede ke snížení poměrů H:C a O:C (Pentananunt et al., 1990). Obsah uhlíku je v původním vzorku odpadu z bílého hlávkového zelí 40,50 % hm. Během torrefikace při teplotě 225 °C vzroste obsah uhlíku ve vzorku téměř o 6 % hm. Dále s rostoucí teplotou torrefikace obsah uhlíku ve vzorku roste pomalejším tempem. Nárůst je přibližně o 2 % hm. mezi následujícími teplotními kroky. Obsah uhlíku při teplotě procesu 275 °C je 50,53 % hm.

Během rostoucích teplot torrefikace se obsah vodíku snižuje proti původnímu suchému vzorku zanedbatelným tempem. Obsah dusíku ve vzorku se nepatrně zvyšuje s rostoucí teplotou procesu. Během torrefikace se zvýší obsah dusíku o 1,44 % hm. proti původnímu vzorku v suchém stavu.

Bílé hlávkové zelí má poměrně velké zastoupení síry. Síra v redukované formě hraje důležitou roli při růstu rostlin a při regulaci vývoje rostlin (Moreno et al., 2005). V původním vzorku v suchém stavu je obsah síry 1,03 % hm. S rostoucí teplotou torrefikace obsah síry ve vzorku nepatrně roste až na konečný obsah síry 1,19 % hm. ve vzorku biouhlu při teplotě procesu 275 °C. V porovnání obsahu síry bílého hlávkového zelí s jinou biomasou, například v práci Abdul Samad et al., (2017) se dosahovalo obsahu síry ve vzorku odpadu ze dřeva v suchém stavu 0,16 % hm. Během torrefikace při teplotě 330 °C a době zdržení 30 minut, uvádí stejný autor obsah síry 0,26 % hm. Miranda et al., (2009) naměřila obsah síry v suchém stavu vzorku pomerančové kůry 0,60 % hm.

Tabulka 16. Průměrné složení odpadu z bílého hlávkového zelí před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
Původní vzorek	75,12	3,88	10,08	1,30	0,72	0,26	8,64	3,98	1,86
Suchý vzorek		15,61 (± 0,21)	40,50 (± 0,15)	5,21 (± 0,03)	2,91 (± 0,06)	1,03 (± 0,02)	34,74	15,98 (± 0,01)	14,84
T-225-30		19,31 (± 0,10)	46,44 (± 0,10)	4,90 (± 0,06)	3,78 (± 0,04)	1,04 (± 0,01)	24,52	18,76 (± 0,07)	17,69
T-250-30		21,17 (± 0,11)	48,43 (± 0,10)	4,77 (± 0,01)	4,03 (± 0,02)	1,11 (± 0,01)	20,49	19,55 (± 0,01)	18,51
T-275-30		24,60 (± 0,13)	50,53 (± 0,08)	4,48 (± 0,01)	4,35 (± 0,01)	1,19 (± 0,01)	14,85	20,42 (± 0,03)	19,45

(*T* – torrefikace, 225, 250, 275 – teplota (°C), 30 – doba zdržení (min.))

Obsah kyslíku ve vzorku klesá s rostoucí teplotou procesu. K největšímu úbytku kyslíku ve vzorku (10,22 % hm.) došlo mezi suchým vzorkem s torrefikovaným vzorkem při teplotě 225 °C. Obsah kyslíku ve vzorku při teplotě torrefikace 275 °C je 14,85 % hm. Obsah kyslíku ve vzorku se celkově během procesu sníží o 57,25 %.

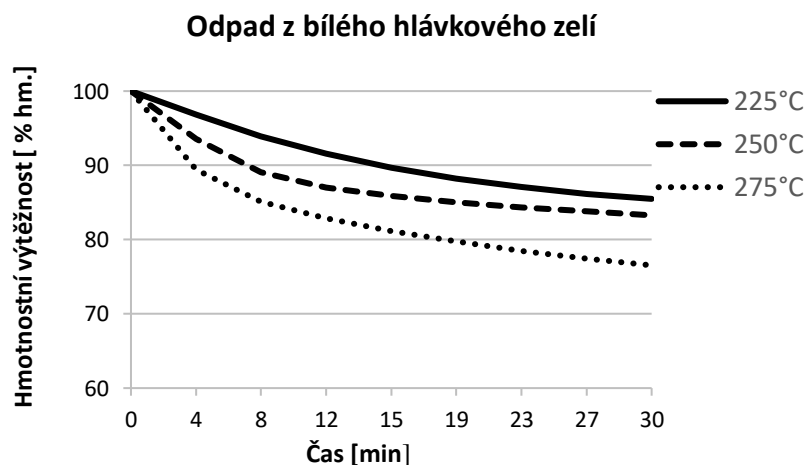
Spalné teplo a výhřevnost se zvyšuje s rostoucí teplotou procesu. Výhřevnost se během torrefikace při teplotě 225 °C zvýší o 2,85 MJ.kg⁻¹ proti původnímu vzorku v suchém stavu. Dále výhřevnost roste přibližně o 1 MJ.kg⁻¹ se zvyšující se teplotou torrefikace na konečnou hodnotu 19,45 MJ.kg⁻¹ při teplotě procesu 275 °C.

Podobné výsledky dosáhl například Abdul Samad et al., (2017), který torrefikoval odpad z jídla. Tento autor uvádí výhřevnost odpadu z jídla 21,53 MJ.kg⁻¹ při teplotě torrefikace 240 °C a výhřevnost 23,87 MJ.kg⁻¹ při teplotě torrefikace 270 °C, době zdržení 30 minut.

Ve srovnání s dřevní biomasou například autorka Larsson et al., (2013) uvádí hodnotu výhřevnosti vzorku smrku 21,1 MJ.kg⁻¹ při teplotě torrefikace 270 °C a době zdržení 16,5 minuty.

5.3.2 Úbytky hmotnosti odpadu z bílého hlávkového zelí během torrefikace

Na obrázku č. 34 jsou uvedeny hmotnostní úbytky v průběhu času během torrefikace při teplotách 225 °C, 250 °C a 275 °C. Největší úbytek hmotnosti byl zaznamenán u teploty procesu 275 °C, hmotnostní ztráta je téměř 25 %. Křivky teplot 225 °C a 275 °C jsou od sebe posunuty přibližně o 10 %. Podobných výsledků dosáhl například Meng et al., (2015), který pyrolyzoval čínské zelí v teplotním rozmezí 200-1000 °C.



Obrázek 34. Hmotnostní výtěžnost odpadu bílého hlávkového zelí při různých teplotách v závislosti na čase

5.3.3 Hydrotermální karbonizace odpadu z bílého hlávkového zelí

Hydrotermální karbonizace probíhala při nastavené teplotě 180 °C a 225 °C, doba zdržení byla 30 minut. Nejprve byl karbonizován původní čerstvý vzorek bílého hlávkového zelí. Lupeny zelí byly nakrájeny na tenké proužky. Dále byl zpracován suchý vzorek, který byl upraven střížným mlýnem Retsch SM 100 na velikost 1 mm.

Do reaktoru bylo vloženo 100 g vzorku bílého hlávkového zelí (lupeny včetně košťálu), vody bylo 115 ml. Byla provedena měření, kdy vzorky byly ohřáty na cílovou teplotu 180 °C a 225 °C, kde setrvaly 30 minut. Následně byla nádoba ochlazená na cca 50 °C. V průběhu měření byla zaznamenávána reakční teplota a tlak. Přibližně 40 minut činí náběh reaktoru na reakční teplotu, následné ochlazení na 50 °C trvá stejnou dobu. Závěrem byl odpuštěn zbývající přetlak, reaktor otevřen a změřeno pH výsledné procesní kapaliny. Vzorky biouhlí byly zváženy v mokřím stavu a po vysušení. Vzorky byly dále sušeny v sušárně Memmert UN 30 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Vzorky biouhlu čerstvého odpadu bílého hlávkového zelí jsou kvůli rozlišení v příloze B této práce.

Výsledkem hydrotermální karbonizace je biouhlí, černá pórovitá tuhá látka. Stabilní vlhkost finálního biouhlí v laboratorním prostředí s relativní vlhkostí vzduchu 50–60 % se drží na konstantních 5 % hm. V průběhu vlastního hydrotermálního zpracování při všech testovaných podmínkách procesních parametrů se biouhlí v ocelovém reaktoru usazuje na stěnách, dně a dokonce i na poteflonované míchací tyčince. Naopak procesní kapalina neobsahuje téměř žádné suspendované biouhlí. V případě, že je reaktor promícháván, vzniká biouhlí relativně tvrdé, usazené v tenčí vrstvě. Pokud je reaktor ponechán bez míchání, vznikne biouhlí v silnější vrstvě s většími póry, kdy zadrží více procesní vody.

V tabulce č. 17 jsou výsledky hydrotermální karbonizace bílého hlávkového zelí před a následně po procesu. Nastavená teplota byla 180 °C a 225 °C, doba zdržení 30 minut. Karbonizován byl čerstvý vzorek zelí a upravený vzorek, který byl vysušen a rozemlet na velikost 1 mm. Suchý vzorek má poměrně velké zastoupení popela, které se zvyšuje ve vzorcích s rosoucí teplotou karbonizace. Po hydrotermální karbonizaci je největší zastoupení popela 21,56 % hm ve vzorku H-180-30 mleté.

Obsah uhlíku ve zkoumaných vzorcích roste se zvyšující se teplotou procesu. Během nastavené teploty 180 °C se obsah uhlíku v čerstvém vzorku zelí zvýší o 6,39 % hm. proti původnímu vzorku v suchém stavu. Ve vzorku mletém při obdobné teplotě se obsah uhlíku zvýší o 5,82 % hm. proti původnímu vzorku v suchém stavu. Při teplotě karbonizace 225 °C obsah uhlíku dále vzroste o 4,35 % hm. v čerstvém vzorku a o 5,76 % hm. ve vzorku mletém. Obsah uhlíku celkově během procesu vzrostl v čerstvém vzorku zelí o 26,52 % a v mletém vzorku zelí o 28,59 % proti vzorku v suchém stavu.

Bílé hlávkové zelí má celkem velké zastoupení síry. Obsah síry se ve vzorku zvyšuje s rostoucí teplotou. Největší obsah síry (1,44 % hm.) byl zaznamenán ve vzorku H-225-30 mleté.

Obsah kyslíku se ve vzorcích během procesu snižuje. V čerstvém vzorku zelí se obsah kyslíku při nastavené teplotě procesu 180 °C snižuje o 7,59 % hm. a ve vzorku mletém o 13,77 % hm. proti původnímu vzorku v suchém stavu. Dále během teploty karbonizace 225 °C se obsah kyslíku snižuje o 14,25 % hm. v čerstvém vzorku zelí a o 4,75 % hm. v mletém vzorku. Obsah kyslíku se během hydrotermální karbonizace snižuje o 41,02 % v čerstvém vzorku zelí a o 53,31 % ve vzorku mletém.

Tabulka 17. Průměrné složení odpadu bílého hlávkového zelí před a po hydrotermální karbonizaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
Původní vzorek	75,12	3,88	10,08	1,30	0,72	0,26	8,64	3,98	1,86
Suchý vzorek		15,61 (± 0,21)	40,50 (± 0,15)	5,21 (± 0,03)	2,91 (± 0,06)	1,03 (± 0,02)	34,74	15,98 (± 0,01)	14,84
H-180-30		16,28 (± 0,10)	46,89 (± 0,09)	5,09 (± 0,02)	3,40 (± 0,03)	1,19 (± 0,01)	27,15	18,90 (± 0,03)	17,79
H-225-30		13,58 (± 0,03)	51,24 (± 0,10)	5,35 (± 0,06)	3,23 (± 0,03)	1,28 (± 0,01)	20,49	21,33 (± 0,08)	25,33
H-180-30 mleté		21,56 (± 0,05)	46,32 (± 0,06)	4,92 (± 0,02)	4,80 (± 0,02)	1,43 (± 0,01)	20,97	18,88 (± 0,11)	17,81
H-225-30 mleté		21,16 (± 0,03)	52,08 (± 0,08)	4,98 (± 0,03)	4,13 (± 0,02)	1,44 (± 0,01)	16,22	21,97 (± 0,09)	20,89

(*H* – hydrotermální karbonizace; 180, 225 – teplota (°C); 30 – doba zdržení (min.); mleté – upravený, rozemletý vzorek zelí)

Spalné teplo a výhřevnost se zvyšují s rostoucí teplotou hydrotermální karbonizace. Výhřevnost vzroste u obou vzorků přibližně o 3 MJ.kg⁻¹ při nastavené teplotě karbonizace 180 °C. Při nastavené teplotě procesu 225 °C se výhřevnost v čerstvém vzorku zvýší o 7,54 MJ.kg⁻¹ na konečnou hodnotu 25,33 MJ.kg⁻¹. Ve vzorku mletém se výhřevnost při teplotě 225°C zvýší o 3,08 MJ.kg⁻¹ na hodnotu 20,89 MJ.kg⁻¹. Podobných výsledků dosáhl například Wang et. al., (2018), který hydrotermálně karbonizoval stonky kukuřice při teplotě 220 °C, době zdržení 30 minut a naměřil výhřevnost 21,17 MJ.kg⁻¹. Bach et al., (2014) uvádí v práci hodnotu výhřevnosti 22,97 MJ.kg⁻¹ ve vzorku smrku při obdobné teplotě hydrotermální karbonizace 225 °C, době zdržení 30 minut. Benavente et. al., (2015) například

uvádí v práci hodnotu výhřevnosti 27,73 MJ.kg⁻¹ odpadu z pomerančů při obdobné teplotě procesu 225 °C a době zdržení 2 hodiny.

5.3.4 Stechiometrické výpočty

V tabulkách číslo 18 až 20 jsou uvedeny výsledky stechiometrické analýzy. Z tabulek je patrný rozdíl mezi jednotlivými stupni úpravy vzorků. Zvyšující se teplota při hydrotermálním a torrefikačním zpracování mění poměrné zastoupení prvků, které zvyšují hodnoty teoretického objemového množství vzduchu a produkci spalin pro dokonalé spalování a ve finále i jednotlivé emisní koncentrace spalin. Těchto shodných vlastností je stanoveno v práci Tamelová et. al., (2018) u vzorků z citrusů. Největší rozdíl je stanoven u vzorku, který byl hydrotermálně zpracován za teplot 225°C. Tento rozdíl tvoří až 1,4 násobek oproti původnímu vzorku. Podobný výsledek je stanoven i pro torrefikační zpracování, kde rozdíl je až 1,35 násobek oproti původnímu vzorku.

Tabulka 18. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování torrefikovaného bílého hlávkového zelí

			Suchý vzorek	T-225-30	T-250-30	T-275-30
L _{min}	Teoretické objemové množství vzduchu pro dokonalé spalování	(m ³ kg ⁻¹)	3,85	4,64	4,91	5,22
vsspmin	Teoretické objemové množství suchých spalin	(m ³ kg ⁻¹)	3,79	4,52	4,77	5,05
vCO ₂	Objemové množství CO ₂	(m ³ kg ⁻¹)	0,75	0,86	0,90	0,94
vH ₂ O	Objemové množství H ₂ O	(m ³ kg ⁻¹)	0,73	0,73	0,73	0,71
vN ₂	Objemové množství N ₂	(m ³ kg ⁻¹)	3,03	3,65	3,87	4,11
CO ₂ max	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(%)	19,84	19,06	18,81	18,55

(T – torrefikace, 225, 250, 275 – teplota (°C), 30 – doba zdržení (min.))

Tabulka 19. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování bílého hlávkového zelí

			Suchý vzorek	H-180-30	H-225-30
L _{min}	Teoretické objemové množství vzduchu pro dokonalé spalování	(m ³ kg ⁻¹)	3,85	4,64	5,16
vsspmin	Teoretické objemové množství suchých spalin	(m ³ kg ⁻¹)	3,79	4,53	5,01
vCO ₂	Objemové množství CO ₂	(m ³ kg ⁻¹)	0,75	0,87	0,95
vH ₂ O	Objemové množství H ₂ O	(m ³ kg ⁻¹)	0,73	0,96	1,03
vN ₂	Objemové množství N ₂	(m ³ kg ⁻¹)	3,03	7,64	8,49
CO ₂ max	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(%)	19,84	19,20	18,95

(H – hydrotermální karbonizace; 180, 225 – teplota (°C); 30 – doba zdržení (min.))

Tabulka 20. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování mletého bílého hlávkového zelí

			Suchý vzorek	H-180-30 mleté	H-225-30 mleté
L_{\min}	Teoretické objemové množství vzduchu pro dokonalé spalování	($m^3 kg^{-1}$)	3,85	4,76	5,45
v_{spmin}	Teoretické objemové množství suchých spalin	($m^3 kg^{-1}$)	3,79	4,62	5,26
v_{CO_2}	Objemové množství CO_2	($m^3 kg^{-1}$)	0,75	0,86	0,97
v_{H_2O}	Objemové množství H_2O	($m^3 kg^{-1}$)	0,73	0,95	0,77
v_{N_2}	Objemové množství N_2	($m^3 kg^{-1}$)	3,03	7,84	4,28
CO_{2max}	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(%)	19,84	18,58	18,36

(*H* – hydrotermální karbonizace; 180, 225 – teplota (°C); 30 – doba zdržení (min.); mleté – upravený, rozemletý vzorek zelí)

5.4 Vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno

Tento vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno obsahoval příměsi kukuřičného větvena, listenů, slupek a zlomená zrna. Odebraný odpad obsahoval 33,40 % hm. vlhkosti. Odpad byl sušen v horkovzdušné sušárně, dále rozdrčen střížným mlýnem na velikost 1 mm. Tento odpad byl torrefikován opět při nastavené teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba procesu byla 30 minut. Dále u tohoto vzorku byl stanoven obsah popela, prvkový rozbor (C, H, N, S), spalné teplo a výhřevnost. Během torrefikačního procesu byly zaznamenávány úbytky hmotnosti v čase. Výsledky analýz před a po torrefikaci jsou uvedeny v tabulce č. 22.

Obsah popela se ve vzorku nepatrně zvyšuje s rostoucí teplotou torrefikace. Během torrefikace se obsah popela ve vzorku zvýší o 1,37 % hm. proti suchému vzorku. Ve vzorku T-275-30 je obsah popela 3,38 % hm. Wang et al., (2018) naměřil obsah popela v suchém vzorku stonku kukuřice 2,59 % hm. a v torrefikovaném vzorku 4,43 % hm. při teplotě torrefikace 260 °C, době procesu 30 minut.

Obsah uhlíku se během procesu zvyšuje na úkor kyslíku a vodíku. V torrefikovaném vzorku při teplotě 225 °C je nárůst obsahu uhlíku 1,16 % hm. proti vzorku v suchém stavu. Dále se obsah uhlíku zvýší o 4,14 % hm. během torrefikace při teplotě 250 °C. Největší nárůst obsahu uhlíku (11,7 % hm) je zaznamenám při teplotě procesu 275 °C. Obsah uhlíku celkově během torrefikace vzrostl o 33,56 % proti původnímu vzorku v suchém stavu. Pododných výsledků dosáhl například Zheng et al., (2015), který torrefikoval kukuřičná větvena. V jeho práci se uvádí obsah uhlíku 47,07 % hm. při teplotě torrefikace 245 °C a 50,62 % hm. při teplotě torrefikace 265 °C. Doba zdržení byla 20 minut. Medic et al., (2012) uvádí obsah uhlíku 49,10 % hm. v torrefikátu kukuřičné slámy při teplotě procesu 250 °C a době zdržení 30 minut.

Obsah vodíku se ve vzorku snižuje s rostoucí teplotou torrefikace. Obsah dusíku se během procesu nepatrně zvyšuje. Obsah síry je ve vzorku zanedbatelný.

Obsah kyslíku se během torrefikace snižuje ve prospěch uhlíku. Nejprve se obsah kyslíku sníží při nastavené teplotě procesu 225 °C o 1,2 % hm. proti vzorku v suchém stavu. Dále se obsah kyslíku ve vzorku sníží o 3,21 % hm. při nastavené teplotě torrefikace 250 °C. Největší úbytek obsahu kyslíku (11,7 % hm.) je zaznamenán při nastavené teplotě torrefikace 275 °C. Během procesu se celkově obsah kyslíku snížil o 39 % proti vzorku v suchém stavu.

Tabulka 21. Průměrné složení vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

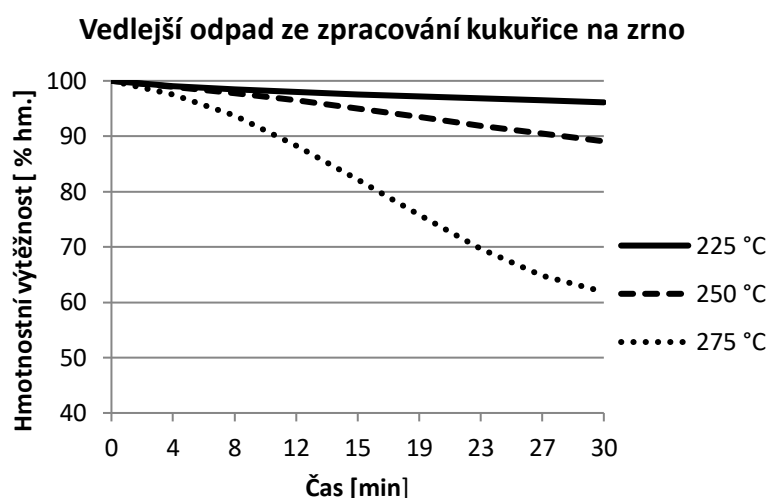
Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Q_s</i>	<i>Q_i</i>
Suchý vzorek		2,01 (± 0,05)	47,20 (± 0,10)	6,25 (± 0,08)	1,31 (± 0,12)	0,11 (± 0,01)	43,13	18,88 (± 0,10)	17,51
T-225-30		2,04 (± 0,02)	48,36 (± 0,08)	6,20 (± 0,07)	1,38 (± 0,10)	0,09 (± 0,01)	41,93	19,22 (± 0,09)	17,87
T-250-30		2,32 (± 0,09)	51,34 (± 0,09)	6,00 (± 0,07)	1,54 (± 0,02)	0,08 (± 0,01)	38,72	20,33 (± 0,09)	19,02
T-275-30		3,38 (± 0,05)	63,04 (± 0,02)	5,21 (± 0,08)	1,98 (± 0,06)	0,09 (± 0,02)	26,31	24,69 (± 0,10)	23,56

(*T* – torrefikace, 225, 250, 275 – teplota (°C), 30 – doba zdržení (min.))

Spalné teplo a výhřevnost se zvyšují s rostoucí teplotou procesu. Nárůst výhřevnosti během torrefikace při teplotě 225 °C proti původnímu vzorku v suchém stavu není příliš znatelný. Nárůst výhřevnosti je pouze o 0,36 MJ.kg⁻¹. S rostoucí teplotou torrefikace je již nárůst výhřevnosti znatelnější. Největší nárůst výhřevnosti je mezi teplotami 250 °C a 275 °C, kde výhřevnost vzroste o 4,54 MJ.kg⁻¹. Výhřevnost vzorku T-275-30 je 26,31 MJ.kg⁻¹. V práci Wang et al., (2018) se dosahovalo výhřevnosti 18,72 MJ.kg⁻¹ vzorku stonku kukuřice při teplotě torrefikace 200 °C a výhřevnosti 21,26 MJ.kg⁻¹ při teplotě torrefikace 260 °C. Doba zdržení byla 30 minut. Podobných výsledků také dosáhl Medic et al., (2012), který naměřil výhřevnost 19,20 MJ.kg⁻¹ vzorku kukuřičné slámy při teplotě torrefikace 250 °C a době zdržení 30 minut.

5.4.1 Úbytky hmotnosti vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno během torrefikace

Na obrázku č. 35 jsou zaznamenány úbytky hmotnosti vzorku vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno během torrefikace při nastavených teplotách 225 °C, 250 °C a 275 °C a dobou zdržení 30 minut. Úbytky hmotnosti během torrefikace při teplotě 225 °C a 250 °C nejsou příliš znatelné. Během procesu při teplotě 225 °C je úbytek hmotnosti pouze necelých 5 %. Největší úbytek hmotnosti je zaznamenán při teplotě torrefikace 275 °C, kde je úbytek hmotnosti téměř 40 %.



Obrázek 35. Hmotnostní výtěžnost vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno při různých teplotách v závislosti na čase

5.4.2 Stechiometrické výpočty

Výsledné hodnoty stechiometrické analýzy jsou uvedeny v tabulce 23 a 24. Stechiometrické parametry ukazují, v difúzních oblastech spalovacích procesů, jaké nároky mají jednotlivé vzorky na spotřebu spalovacího vzduchu a ukazují jednotlivé produkce spalin. Tyto nároky narůstají se zvyšujícím se stupněm torrefikace. Podstatných rozdílů v těchto parametrech je stanoveno u vzorků, které jsou zpracovány za teplot 275°C. K těmto vzorkům se musí přistoupit individuálně a zvážit optimální spalovací zařízení, aby nedocházelo k tepelným ztrátám i vzhledem k různým hmotnostním tokům paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon viz tabulka 24.

Tabulka 22. Stechiometrické množství vzduchu a specifická produkce složek kouřových plynů ze spalování vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice na zrno

			Suchý vzorek	T-30-225	T-30-250	T-30-275
L_{\min}	Teoretické množství vzduchu pro dokonalé spalování	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,41	4,54	4,86	6,10
$V_{\text{ssp min}}$	Teoretické objemové množství suchých spalin	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,33	4,45	4,76	5,95
V_{CO_2}	Objemové množství CO_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,88	0,90	0,96	1,17
$V_{\text{H}_2\text{O}}$	Objemové množství H_2O	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	1,06	1,07	1,07	1,09
V_{N_2}	Objemové množství N_2	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	7,24	7,45	7,97	10,01
CO_2_{max}	Teoretická objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách	(% vol.)	20,22	20,15	20,02	19,66

(*T* – torrefikace, 225, 250, 275 – teplota ($^{\circ}\text{C}$), 30 – doba zdržení (min.))

Tabulka 23. Hmotnostní tok paliva do spalovacího zařízení pro daný tepelný výkon

Vzorky		Tepelný výkon (kW)			
		20	50	100	300
Suchý vzorek	Hmotnostní tok paliva ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	5,14	12,84	25,69	77,07
T-30-225		5,04	12,59	25,18	75,56
T-30-250		4,73	11,83	23,66	70,97
T-30-275		3,55	9,55	19,11	57,32

(*T* – torrefikace, 225, 250, 275 – teplota ($^{\circ}\text{C}$), 30 – doba zdržení (min.))

5.5 Odpad z čištění potravinářské pšenice

Odpad z čištění potravinářské pšenice byl torrefikován při nastavené teplotě 225 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ a 275 $^{\circ}\text{C}$. Doba procesu byla 30 minut. Během procesu byly zaznamenávány úbytky hmotnosti v čase. Následně byly vzorky odpadu analyzovány na obsah vlhkosti, popela, prvkový rozbor (C, H, N, S), spalné teplo a výhřevnost. Výsledky rozborů před a po torrefikaci jsou v tabulce č. 25.

Odpad z čištění pšenice má poměrně velký obsah popela 16,83 % hm. ve vzorku v suchém stavu. Obsah popela se během torrefikace zvyšuje. Ve vzorku T-275-30 je obsah popela 24,14 % hm.

Obsah uhlíku se zvyšuje s rostoucí teplotou torrefikace. K největšímu nárůstu dochází mezi teplotami torrefikace 225 $^{\circ}\text{C}$ a 250 $^{\circ}\text{C}$, kde obsah uhlíku vzroste o 2,36 % hm. Ve vzorku T-275-30 je obsah uhlíku 47,56 % hm, celkově se obsah uhlíku během torrefikace zvýšil o 13,92 %. Podobných výsledků se dosahovalo v práci Bai et al., (2017), kde byla torrefikovaná pšeničná sláma. Autor uvádí obsah uhlíku 48,05 % hm. v torrefikátu při teplotě

procesu 250 °C a obsah uhlíku 51,30 % hm. při teplotě torrefikace 275 °C. Doba zdržení byla 30 minut.

Obsah vodíku se během procesu nepatrně snižuje. Opačné pravidlo platí pro obsah dusíku. Obsah síry je ve vzorku zanedbatelný.

Obsah kyslíku se ve vzorku během torrefikace snižuje. Během torrefikace při teplotě 225 °C se obsah kyslíku sníží o 3,25 % hm. proti sušině vzorku. Mezi teplotami procesu 225 °C a 250 °C se dále obsah kyslíku snižuje téměř o 5 % hm. Obsah kyslíku ve vzorku T-275-30 je 21,62 % a úbytek proti teplotě procesu 250 °C je 4,62 % hm. Celkově se během torrefikace obsah kyslíku snížil o 37,24 % proti sušině vzorku.

Tabulka 24. Průměrné složení odpadu z čištění potravinářské pšenice před a po torrefikaci při různých teplotách po dobu 30 minut

Vzorky	Obsah vlhkosti (% hm.)	Obsah popela (% hm.)	Uhlík (% hm.)	Vodík (% hm.)	Dusík (% hm.)	Síra (% hm.)	Kyslík (% hm.)	Spalné teplo (MJ kg ⁻¹)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>O_s</i>	<i>O_i</i>
Suchý vzorek		16,83 (± 0,10)	41,75 (± 0,09)	5,20 (± 0,09)	1,65 (± 0,12)	0,14 (± 0,01)	34,45	16,72 (± 0,10)	15,59
T-225-30		18,43 (± 0,08)	43,43 (± 0,10)	5,12 (± 0,04)	1,71 (± 0,10)	0,13 (± 0,01)	31,19	17,16 (± 0,11)	16,04
T-250-30		21,17 (± 0,10)	45,79 (± 0,07)	4,73 (± 0,05)	1,93 (± 0,07)	0,13 (± 0,01)	26,24	18,38 (± 0,09)	17,35
T-275-30		24,14 (± 0,09)	47,56 (± 0,02)	4,42 (± 0,08)	2,12 (± 0,01)	0,14 (± 0,01)	21,62	19,09 (± 0,09)	18,12

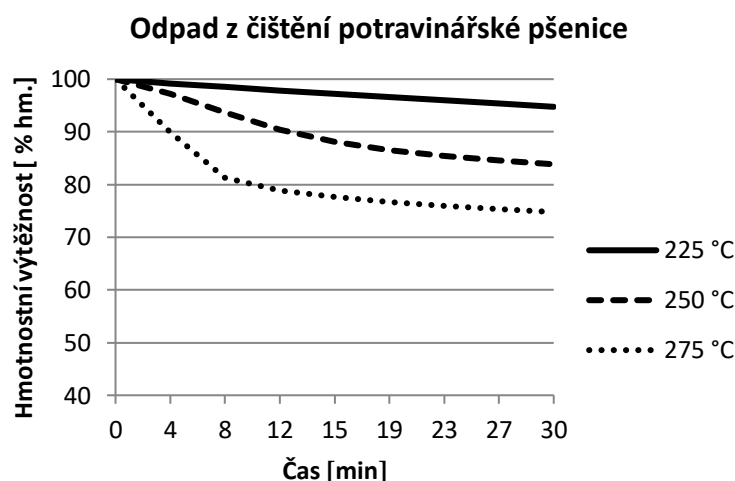
(*T* – torrefikace, 225, 250, 275 – teplota (°C), 30 – doba zdržení (min.))

Spalné teplo a výhřevnost se zvyšují s rostoucí teplotou procesu. Výhřevnost suchého vzorku je 15,59 MJ.kg⁻¹. V práci Satpathy et al., (2014) se dosahovalo podobných výsledků, naměřená výhřevnost vzorku pšeničné slámy v suchém stavu byla 17,80 MJ.kg⁻¹. Během torrefikace při teplotě 225 °C vzroste výhřevnost pouze o 0,45 MJ.kg⁻¹ proti sušině vzorku. Při teplotě procesu 250 °C je nárůst výhřevnosti o 1,31 MJ.kg⁻¹ proti torrefikovanému vzorku při teplotě 275 °C. Ve vzorku T-275-30 byla naměřena výhřevnost 18,12 MJ.kg⁻¹ nárůst výhřevnosti je 0,77 MJ.kg⁻¹ proti předešlé teplotě procesu. Podobných výsledků se dosahovalo v práci Cheng et al., (2019), kde byla naměřená výhřevnost 19,52 MJ.kg⁻¹ torrefikované pšeničné slámy při teplotě procesu 225 °C a době zdržení 2 hodiny. Dále ve

stejně práci byla neměřená výhřevnost $20,27 \text{ MJ.kg}^{-1}$ stejného vzorku při teplotě torrefikace $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a době procesu 2 hodiny.

5.5.1 Úbytky hmotnosti odpadu z čištění potravinářské pšenice během torrefikace

Na obrázku č. 36 jsou zaznamenány úbytky hmotnosti odpadu z čištění potravinářské pšenice během torrefikace při nastavených teplotách $225 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Doba zdržení 30 minut. Z grafu je znatelné, že během torrefikace při teplotě $225 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo k úbytku hmotnosti pouze o 5 %. S rostoucí teplotou procesu jsou křivky úbytku hmotnosti od sebe posunuty přibližně o 10 %. Během torrefikace při teplotě $275 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo k úbytku hmotnosti o 25 %. Podobných výsledků se dosahovalo v práci Cheng et al., (2019), kdy byla torrefikovaná pšeničná sláma při nastavené teplotě $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $225 \text{ }^\circ\text{C}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

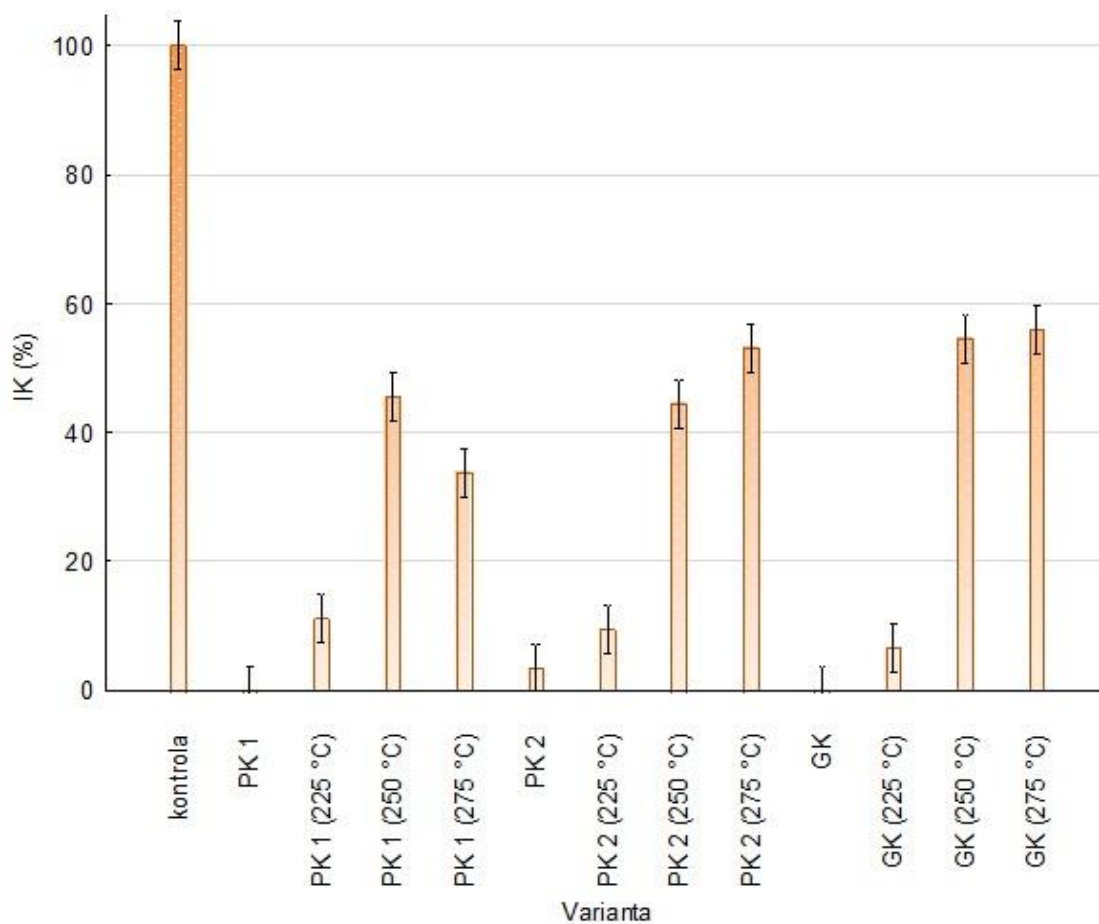


Obrázek 36. Hmotnostní výtěžnost odpadu z čištění potravinářské pšenice při různých teplotách v závislosti na čase

5.6 Test fytoxicity vzorků citrusové kůry

Vzorky citrusové kůry jmenovitě pomerančová kůra 1 (PK 1), pomerančová kůra 2 (PK 2), grapefruitová kůra (GK) byly před a po torrefikaci při nastavených teplotách $225 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $275 \text{ }^\circ\text{C}$ testovány na fytoxicitu. Test fytoxicity je metoda vyhodnocení míry toxicity zkoumaného substrátu, která byla vypracována Výzkumným ústavem rostlinné výroby pro použití v kompostářské praxi. Nepřítomnost fytoxinů je vyjádřeno indexem klíčivosti (IK), hodnota 100 % poukazuje na nepřítomnost těchto látek.

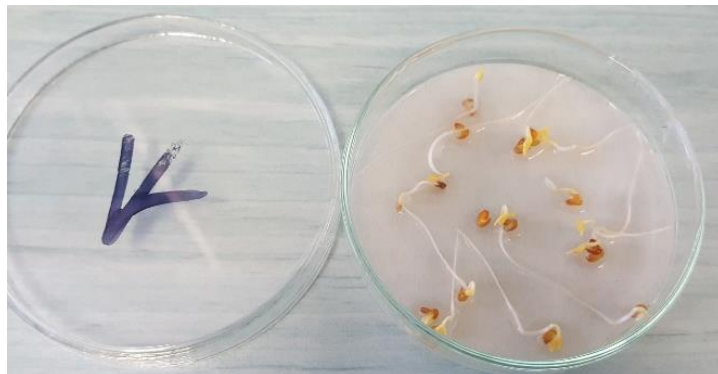
Pro možnou aplikaci zkoumaných vzorků do půdy, musí index klíčivosti překročit 50 %. Z obrázku č. 37 je viditelné, že jednotlivé tepelné úpravy torrefikací snížily míru fytotoxicity. Proti kontrolní variantě (obr. 38), kde fytotoxicita byla nulová, jsou původní vzorky téměř letální až na drobnou odchylku.



Obrázek 37. Fytotoxiciční vliv výluhu zkoumaného substrátu citrusové kůry na klíčivost rostlin

Tepelnou úpravou vzorků dochází k rozkladu různých aromatických látek a olejů přirozeně se vyskytujících v kůře citrusů. Je tedy možno říci, že teplota a doba procesu bude mít vliv na míru fytotoxicity, což je vidět i z obrázku. Při tepelné úpravě 225 °C došlo u všech vzorků ke snížení fytotoxicity, nicméně pro aplikaci do půdy je stále tato varianta nevhodná. Míra fytotoxicity se dále snížila při teplotě torrefikace 250 °C. Fytotoxicita vzorku grapefruitová kůra se pohybovala okolo 50 %. Ovšem při torrefikaci při nastavené teplotě 275 °C dochází u varianty pomerančová kůra 1 opět ke zvýšení fytotoxicity, pravděpodobně v důsledku vzniku různých nežádoucích látek tepelnou úpravou vzorku. U zbývajících dvou

variant (pomerančová kůra 2, grapefruitová kůra) došlo ještě k drobnému snížení fytotoxicity. Je tedy možné konstatovat, že je třeba určit vhodnou teplotu torrefikace vzorků, protože se nedá říci, že čím vyšší teplota torrefikace tím nižší fytotoxicita.



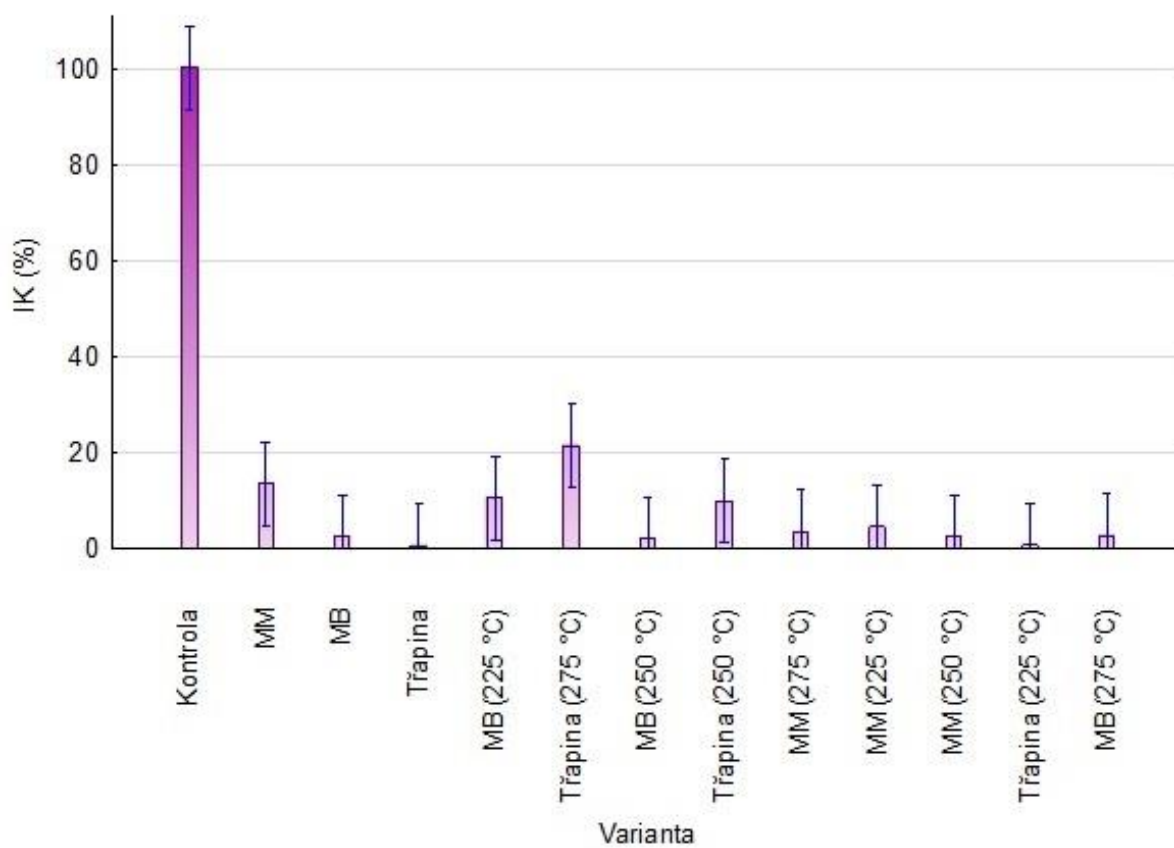
Obrázek 38. Kontrolní varianta testu fytotoxicity

5.7 Test fytotoxicity odpadu z vinné révy

Vzorky matoliny z bílých hroznů (MB), modrých hroznů (MM) a třapiny z hroznů vinné révy před a po torrefikaci při nastavených teplotách 225 °C, 250 °C a 275 °C byly podrobeny testu fytotoxicity. Míra fytotoxicity ve zkoumaném vzorku je vyjádřena indexem klíčivosti (IK), hodnota 100 % poukazuje na nepřítomnost fytotoxinů ve vzorku. Aby bylo možné vzorky využít jako půdní doplněk, index klíčivosti musí přesáhnout hranici 50 %.

Z obrázku č. 39 je viditelné, že fytotoxicita původních a torrefikovaných vzorků se pohybuje v intervalu od 0 do 25 % indexu klíčivosti. Fytotoxicita torrefikovaných vzorků matoliny z modrých hroznů se proti původnímu vzorku zvýšila a přiblížila se 0 % indexu klíčivosti. Fytotoxicita matoliny z bílých hroznů po procesu torrefikace se nepatrně snížila při teplotě procesu 225 °C. Dále s rostoucí teplotou torrefikace se míra fytotoxicity přiblížila 0 % indexu klíčivosti. Index klíčivosti původního vzorku a torrefikovaného vzorku třapin při teplotě 225 °C je na 0 %. S rostoucí teplotou torrefikace se míra fytotoxicity snížila. Vzorek třapin při teplotě 275 °C překročil jako jediný 20 % indexu klíčivosti.

Z tohoto testu je zřejmé, že zkoumané vzorky před a po torrefikaci jsou nevhodné pro další využití v rostlinné produkci jako půdní doplněk. Tyto vzorky by bylo možné dále využít k potlačení klíčení semen, například plevelů.



Obrázek 39. Fytotoxiciční vliv výluhu zkoumaného substrátu matoliny z bílých, modrých hroznů a třapin na klíčivost rostlin

6 Závěr

Tato disertační práce se zabývá dvěma odlišnými technologiemi zpracování agrobiologického odpadu a to torrefikací a hydrotermální karbonizací. Cílem bylo posoudit procesní parametry torrefikační a hydrotermálně karbonizační technologie, za kterých by se nejlépe zhodnotily jednotlivé agroodpady z potravinářských provozů pro zpracování ovoce, zeleniny a obilovin, na rozdíl od současnosti nejvíce rozšířených technologií jako je kompostování či anaerobní fermentace.

V rámci práce byly podrobeny torrefikačnímu procesu vzorky citrusové kůry, matoliny z hroznů vinné révy, třapiny z hroznů vinné révy, odpad z bílého hlávkového zelí, vedlejší odpad ze zpracování kukuřice na zrno a odpad z čištění potravinářské pšenice. Všechny vzorky byly torrefikovány při nastavené teplotě 225 °C, 250 °C a 275 °C. Doba procesu byla 30 minut. Následně byly původní vzorky a torrefikované vzorky analyzovány na obsah celkové vlhkosti, obsah popela, elementární složení, spalné teplo a výhřevnost. Hydrotermální karbonizací byl zpracován vzorek bílého hlávkového zelí, který byl karbonizován při různé předúpravě. Nastavená teplota hydrotermální karbonizace byla 180 °C a 225 °C. Doba procesu byla také 30 minut. Původní vzorky a karbonizované vzorky byly také dále analyzovány na obsah celkové vlhkosti, obsah popela, elementární složení, spalné teplo a výhřevnost. U vybraných vzorků byly určeny stechiometrické výpočty.

Test fytoxicity neboli metoda vyhodnocení míry toxicity zkoumaného substrátu, byl proveden u torrefikovaných vzorků citrusové kůry, matoliny z bílých, modrých hroznů vinné révy a třapin z hroznů bílé odrůdy vinné révy.

V rámci této práce byly stanoveny dvě základní hypotézy:

- energetický obsah biouhlu získaného z agroodpadů je závislý především na reakční teplotě;
- existuje možná fytoxicita získaného produktu pro půdní aplikace konkrétně na klíčení semen.

Dosažené výsledky jasně dokazují, že reakční teplota má zásadní vliv na energetický obsah biouhlu. S rostoucí teplotou obou procesů torrefikace a hydrotermální karbonizace se spalné teplo a výhřevnost zvýšila.

Celkové výsledky v práci ukazují, že během torrefikaci při nižší teplotě 225 °C je vyšší nárůst výhřevnosti paliva citrusové kůry, třapin z hroznů vinné révy a odpadu z bílého hlávkového zelí. Výhřevnost matoliny z bílých a modrých hroznů vinné révy se výrazněji zvyšuje během torrefikace při teplotách 250 °C a 275 °C. U odpadu z čištění potravinářské

pšenice je zaznamenán vyšší nárůst výhřevnosti při nastavené teplotě torrefikace 250 °C. Při vyšší teplotě procesu 275 °C je zaznamenán významnější nárůst výhřevnosti u vedlejšího odpadu ze zpracování kukuřice. Významný nárůst výhřevnosti při různých teplotách u těchto biologicky rozložitelných odpadů je pravděpodobně ovlivněn poměrem zastoupením celulózy, hemicelulózy a ligninu. Tento rozklad je zaznamenán v rostoucím poměru uhlíku oproti úbytku kyslíku v analyzovaných vzorcích agroodpadů.

Ze všech torrefikovaných vzorků byla naměřena nejvyšší výhřevnost 25,84 MJ.kg⁻¹ u vzorku matoliny z modrých hroznů vinné révy při teplotě procesu 275 °C. Nejvyšší nárůst výhřevnosti během torrefikace oproti vzorku v suchém stavu byl zaznamenán u citrusové kůry. Výhřevnost pomerančové kůry 2 se během torrefikace zvýšila o 8,31 MJ.kg⁻¹. Podobný nárůst výhřevnosti byl zaznamenán u pomerančové kůry 1 a grapefruitové kůry, kdy se výhřevnost zvýšila během torrefikace téměř o 8 MJ. kg⁻¹ proti vzorku v suchém stavu.

Hydrotermálně karbonizován byl vzorek odpadu bílého hlávkového zelí. Část tohoto vzorku byla hydrotermálně karbonizována bez úpravy. Druhá část vzorku byla vysušena do konstantní hmotnosti, upravena na menší částice 1 mm a poté hydrotermálně karbonizována. Největší výhřevnost 25,33 MJ. kg⁻¹ byla zaznamenána u původního vzorku bez úpravy při nastavené teplotě procesu 225 °C. Proti původnímu vzorku se výhřevnost zvýšila o 10,49 MJ. kg⁻¹.

Na základě výsledků lze předpokládat, že dále s rostoucí teplotou procesu bude výhřevnost narůstat.

V porovnání s ostatními výsledky této práce, odpad z bílého hlávkového zelí obsahoval nejvíce síry, jak v původním suchém vzorku, tak při zpracování torrefikací a hydrotermální karbonizací. Největší obsah síry 1,44 % hm. byl naměřen u mletého vzorku hydrotermálně karbonizovaného při nastavené teplotě 225 °C. V následujícím energetickém využití tohoto vzorku je velký předpoklad ke vzniku velkých emisních koncentrací oxidů síry.

Výsledky stechiometrické analýzy ukázaly, že během těchto teplotních úprav se stoupající teplotou se nároky na spalovací zařízení vyrovnávají.

Testy fytotoxicity poukázaly na pozitivní vliv torrefikace na posuzované vzorky citrusové kůry. Míra fytotoxicity ve zkoumaném vzorku je vyjádřena indexem klíčivosti (IK), hodnota 100 % poukazuje na nepřítomnost fytotoxinů ve vzorku. Pro možnou aplikaci zkoumaných vzorků do půdy, musí index klíčivosti překročit 50 %. Podle výsledků testu fytotoxicity jsou původní vzorky citrusové kůry toxické a nevhodné pro použití v rostlinné produkci. Tepelnou úpravou technologií torrefikace dochází k rozkladu různých aromatických

látek a olejů přirozeně se vyskytujících v kůře citrusů. Míra fytotoxicity se snížila při úpravě teplotou 225 °C a ještě více se snížila při teplotě zpracování 250 °C, kdy se fytotoxicita grapefruitové kůry pohybovala okolo 50 % indexu klíčivosti. Tento upravený vzorek při teplotě 250 °C je možné aplikovat do půdy. Při teplotě torrefikace 275 °C se míra fytotoxicity dále snížila u vzorků pomerančová kůra 2 a grapefruitová kůra. Naopak se míra fytotoxicity zvýšila u torrefikovaného vzorku při teplotě 275 °C. Na základě testu fytotoxicity citrusové kůry nelze říci, čím vyšší teplota úpravy vzorků, tím nižší fytotoxicita.

Výsledky testu fytotoxicity vzorků matoliny z bílých, modrých hroznů a třapin z bílých hroznů vinné révy před a po úpravě torrefikací ukázaly, že se tento vzorek jeví jako nevhodný pro využití jako půdní doplněk. Tyto vzorky obsahují velkou míru fytotoxinů. Index klíčivosti se pohyboval od 0 do 25 %. Na druhé straně by bylo možné tyto vzorky dále využít k potlačení klíčení semen, například plevelů.

Druhá hypotéza je potvrzena jen z části. Pro půdní aplikace lze využít pouze zpracované vzorky grapefruitové kůry při teplotě procesu 250 °C, 275 °C a vzorek pomerančové kůry 2 při teplotě procesu 250 °C. Ostatní vzorky vykazují velkou míru fytotoxinů, a tudíž je nelze využít jako půdní doplněk.

Výsledky ukazují na značnou využitelnost těchto procesů pro praxi. Zejména torrefikační zpracování je vhodné pro odpady z ovoce i za nižších procesních teplot, kde je dosaženo nejvyššího nárůstu výhřevnosti. Právě sledování procesních teplot je pro praxi zásadní, kde ekonomika těchto procesů je závislá na vložené energii na zpracování a energii, která se získá ve finálním produktu. Takto stanovené procesní parametry mohou sloužit při návrhu provozní linky. Během doktorského studia autorky byl získán a řešen projekt od Technologické agentury České republiky program Zéta. V rámci tohoto projektu byla sestavena torrefikační jednotka. Na této jednotce lze přeměnit větší množství odpadu na biouhel než pouze při laboratorních pokusech.

Hydrotermální karbonizace na rozdíl od torrefikační technologie může probíhat za nižších teplot, ale problémy nastávají s procesní vodou a jejího dalšího využití. V této oblasti se otevírají další otázky, které mohou být řešeny v rámci dalších vědecko-výzkumných prací.

Těmito technologiemi lze dále využít, recyklovat v současnosti nevyužitelný biologicky rozložitelný odpad, který jinak končí na skládkách komunálního odpadu. Je podstatné zmínit, že členské státy Evropské unie schválily nová pravidla oběhového hospodářství s cílem recyklovat 55 % komunálního odpadu do roku 2025 a 65 % komunálního odpadu do roku 2035.

Zároveň využitím tohoto obnovitelného zdroje energie se může částečně nahradit světová spotřeba energie v rozsahu odpovídajícím jejich potenciálu.

Další z pozitivních vlastností je skutečnost, že za pomoci těchto technologií se může snížit fytotoxicita. Bohužel toto snížení platí jen pro vybrané vzorky agroodpadů. Zásadní problém nastává opět s procesní vodou při hydrotermální karbonizaci, která obsahuje část suroviny. Na druhou stranu tato procesní kapalina může být využita v samotném procesu hydrotermální karbonizace.

7 Literatura

ABBASI, Tasneem, ABBASI, S.A. 2010. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(3), pp. 919-937.

ABBASI, Tasneem, ABBASI, S.A. 2011. 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(6), pp. 3034-3040.

ABDUL SAMAD, Noor Asma Fazli, JAMIN, Nur Ashikin, SALEH, Suriyati Binti. 2017. Torrefaction of Municipal Solid Waste in Malaysia. *Energy Procedia* 138, pp. 313-318.

AGUIAR, Leonardo, MÁRQUEZ-MONTESINOS, Francisco, GONZALO, Alberto, SÁNCHEZ, Jose Luis, ARAUZO, Jesús. 2008. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. A review: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 83, pp. 124-130.

AHMAD, Fiaz, SILVA, Edson Luiz VARESCHE, Maria Bernadete Amâncio. 2018. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 98, pp. 108-124.

ANDO, Hiroki, SAKAKI, Tsuyoshi, KOKUSHO, Tetsuro, SHIBATA, Masao, UEMURA, Yoshimitsu, HATATE, Yasuo. 2000. Decomposition Behavior of Plant Biomass in Hot-Compressed Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39(10), pp. 3688-3693.

ÁNGEL SILES LÓPEZ, J., LI, Qiangyong, THOMPSON, Ian P. 2010. Biorefinery of waste orange peel. *Critical Reviews in Biotechnology* 30(1), pp. 63-69.

BADEE, Adel Z.M., HELMY, Shahinaz A., MORSY, Nashwa F.S. 2011. Utilisation of orange peel in the production of α -terpineol by *Penicillium digitatum* (NRRL 1202). *Food Chemistry* 126(3), pp. 849-854.

BACH, Quang-Vu, TRAN, Khanh Quang, SKREIBERG, Øyvind, KHALIL, Roger Antoine, PHAN, Anh N. 2014. Effects of wet torrefaction on reactivity and kinetics of wood under air combustion conditions. *Fuel* 137, pp. 375-383.

BAI, Xiao, WANG, Guanghui, GONG, Chunxiao, YU, Yong, LIU, Weinan, WANG Decheng. 2017. Co-pelletizing characteristics of torrefied wheat straw with peanut shell. *Bioresource Technology* 233, pp. 373-381.

BARGER, Aleš, SKOBLJA, Sergej, BURYAN, Petr. Brno 2008. Zpracování agrotechnického odpadu pomocí pomalé nízkoteplotní pyrolýzy. *Energie z biomasy IX. – odborný seminář.*

BASKAR, Chinnappan, BASKAR, Shikha, DHILLON, Ranjit S. 2012. *Biomass Conversion-The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science.* Springer Science & Business Media. 468 s. ISBN 978-3-642-28417-5.

BENAVENTE, Verónica, CALABUIG, Emilio, FULLANA, Andres. 2015. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 3331, pp. 89-98.

BRUNEROVÁ, Anna, MALAŤÁK, Jan, MÜLLER, Miroslav, VALÁŠEK, Petr, ROUBÍK, Hynek. 2017. Tropical waste biomass potential for solid biofuels production. *Agronomy Research* 15 (2), pp. 359-368.

BERES, Carolina, COSTA, Gislaine N.S., CABEZUDO, I. da SILVA-JAMES, Nina K., TELES, Aline Soares Cascaes, CRUZ, A.P.G., MELLINGER-SILVA, C., TONON, R.V., CABRAL, Lourdes Maria Corrêa, FREITAS, S.P. 2017. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. *Waste Management* 68, pp. 581-594.

BERGE, Nicole D., LI, Liang, FLORA, Joseph R.V., RO, Kyoung S. 2015, Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes A review: *Waste Management* 43, pp. 203-217.

BRIDGEMAN, Tony G., JONES, Jenny, SHIELD, Ian F., WILLIAMS, Paul T., 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 87(6), pp. 844-856.

BOTELHO, Tomás, COSTA, Mário, WILK, Małgorzata, MAGDZIARZ, Aneta. 2018. Evaluation of the combustion characteristics of raw and torrefied grape pomace in a thermogravimetric analyzer and in a drop tube furnace. *Fuel* 12, pp. 95-100.

BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., BEN CHEIKH, R. HAMDI, M. 2005. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry* 40(3-4), pp. 989-995.

BURG, Patrik, LUDÍN, David, RUTKOWSKI, Kazimierz, KRAKOWIAK-BAL, A., TRÁVNÍČEK, P., ZEMÁNEK, P., TURAN, Ján J., VIŠACKI, Vladimír. 2016. Calorific evaluation and energy potential of grape pomace. *International Agrophysics* 30(2), pp. 261-265.

BURHENNEA, Luisa, MESSMER, Jonas, AICHERA, Thomas, LABORIE, Marrie-Pierre. 2013. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, pp. 177-184.

CORREIRA, Ricardo, GONCALVES, M., NOBRE, Catarina, MENDES, Benilde. 2017. Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis*. *Bioresource Technology* 223, pp. 210-218.

COUHERT, C., SALVADOR, S., COMMANDRE, J.M. 2009. Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel* 88, pp. 2286-2290.

CUIPING, Liao, CHUANGZHI, Wu, YANYONGJIEB, HAITAO, H. 2004. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. *Biomass and Bioenergy* 27(2), pp. 119-130.

ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD (ČSU). 2019. [online]. Odhad výnosů a sklizně zemědělských plodin k 15. 9. 2019, porovnání s výsledky v roce 2018. [citováno 10.11.2019]. Dostupné online: <https://www.czso.cz/documents/10180/91232939/2701301901.pdf/0b73bdfc-76be-413e-9be2-a8bd6e336e32?version=1.0>.

de CAMPOS, L.M.A.S., LEIMANN, F.V., PEDROSA, R.C., FERREIRA, S.R.S. 2008. Free radical scavenging of grape pomace extracts from Cabernet sauvignon (*Vitis vinifera*). *Bioresource Technology* 99(17), pp. 8413-8420.

DEIANA, Ana C., SARDELLA, María Fabiana, SILVA, Hugo Soé, AMAYA, Alejandro, TANCREDI, Néstor A. 2009. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 172(1), pp. 13-19.

DEMIRBAS, Ayhan. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 30(2), pp. 219-230.

DEMIRBAS, Ayhan. 2005. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science* 31(2), pp. 171-192.

DEMIRBAS, Ayhan, 2009 *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands*. Vydavatel: Springer Science & Business Media. 276 s. ISBN 978-1-84882-510-9.

DÍAZ-RAMIRÉZ, M., SEBASTIÁN, F., ROYO, J., REZEAU A. 2014. Influencing factors on NO_x emission level during grate conversion of three pelletized energy crops. *Applied Energy* 115, pp. 360-373.

EDENHOFER, O., MADRUGA, R.P., SOKONA, Y., SEYBOTH, K., MATSCHOSS, P., KADNER, S., ZWICKEL, T., EICKEMEIER, P., HANSEN, G., SCHLÖMER, S., VON STECHOW, C. 2011. *Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change*. Vydalo: Cambridge University Press, 1075 s. ISBN: 978-113915115-3.

ELIAS, Xavier. 2003. *Uso de combustibles alternativos. Tecnologías aplicables. Técnica de Residuos* 13(71), pp.68-82.

ENCINAR, José María, BELTRÁN, Fernando J., BERNALTE, Alvaro, RAMIRO, A., GONZÁLEZ, J.F. 1996. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. *Biomass and Bioenergy* 11(5), pp. 397-409.

FAGBOHUNGBE, Michael O., HERBERT, Ben M.J., HURST, Lois, LI, Hong, USMANI, Shams Q., SEMPLE, Kirk T. 2016. Impact of biochar on the anaerobic digestion of citrus peel waste. *Bioresource Technology* 216, pp. 142-149.

FERRI, Maura, RONDINI, Greta, CALABRETTA, Maria Maddalena, MICHELINI, Elisa, VALLINI, Veronica, FAVA, Fabio, RODA, Aldo, MINNUCCI, Giordano, TASSONI, Annalisa. 2017. White grape pomace extracts, obtained by a sequential enzymatic plus ethanol-based extraction, exert antioxidant, anti-tyrosinase and anti-inflammatory activities. *New Biotechnology* 39, pp. 51-58.

FERREIRA-LEITAO, Viridiana Santana, GOTTSCHALK, Leda Maria Fortes, FERRARA, Maria Antonieta, NEPOMUCENO, Alexandre Lima, MOLINARI, Hugo Bruno Correa, BON, Elba Pinto Da Silva. 2010. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. *Waste and Biomass Valorization* 1, pp. 65-76.

FRANCO, Alessandro, GIANNINI, Nicola. 2005. Perspectives for the use of biomass as fuel in combined cycle power plants. *International Journal of Thermal Sciences* 44(2), pp. 163-177

FONTANA, Ariel R., ANTONIOLLI, Andrea, BOTTINI, R. 2013. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction. characterization. and biotechnological applications of phenolics. *Agricultural and Food Chemistry* 61(38), pp. 8987-9003.

FUNKE, Axel, ZIEGLER, Felix. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4, pp. 4160-4177.

GARCÍA-PÉREZ, J.V., BLASCO, Miguel, CÁRCEL, Juan A., CLEMENTE, G., MULET, Antonio. 2006. Drying kinetics of grape stalk. *Defect and Diffusion Forum* 258-260, pp. 225-230.

GARCÍA, R., GIL, M.V., RUBIERA, F., PEVIDA, C. 2019. Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets. *Fuel* 251, pp. 739-753.

GIUDICIANNI, Paola, CARDONE, Giuseppe, RAGUCCI, Raffaele. 2013. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100, pp. 213-222.

GRONLI, Morten, Gunnar, VARHEGYI, Gábor, BLASI, Colomba Di. 2002. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41. pp. 4201-4208.

GOLDEMBERG, José, TEIXEIRA COELHO, Suani. 2004. Renewable energy-raditional biomass vs. modern biomass. *Energy Policy* 32(6), pp. 711-714.

GONZÁLEZ-CENTENO, María Reyes, ROSSELLÓ, Carmen, SIMAL, Susana, GARAU, Maria Carme, LÓPEZ, Francisco, FEMENIA, Antoni. 2010. Physico-chemical properties of cell wall materials obtained from ten grape varieties and their byproducts: grape pomaces and stems. In *LWT - Food Science and Technology*. pp 1580-1586.

HEIN, Klaus R.G., BEMTGEN, J.M. 1998. EU clean coal technology-Co-combustion of coal and biomass. *Fuel Processing Technology* 54(1-3), pp. 159-169.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, Virginia, MONTES-MORÁN, Miguel A, Elizalde-González, María Paz. 2009. Study of the thermal degradation of citrus seeds. *Biomass and Bioenergy* 33(9), 1295-1299.

HENRIKSSON, Gunnar. 2007. In Ljungberg textbook. Pulp and paper chemistry and technology. In: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G (eds) *Fibre and polymer technology*, KTH, Stockholm, Book 1, pp 125–148.

HOEKMAN, S.K., BROCH, A., ROBBINS, C. 2011. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels* 25(4), pp. 1802–1810.

HUANG, Yung-Sheng, HO, Su-Chen. 2010. Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel. *Food Chemistry* 119(3), pp. 868-873.

HUANG, Yu Fong, CHEN, W.R., CHIUEH, Peite, KUAN, Wenhui, LO, Shang-Lien. 2012. Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. *Bioresource Technology* 123, pp. 1-7.

CHARLES, Wipa, WALKER, Lee, CORD-RUWISCH, Ralf. 2009. Effect of pre-aeration and inoculum on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresource Technology* 100(8), pp. 2329-2335.

CHEN, Xingxing, HUANG, Zhi, WANG, Zhiqiang, MA, Chunyua, CHEN, Shouyan. 2019. A novel on-site wheat straw pretreatment method: Enclosed torrefaction. *Bioresource Technology* 281, pp. 48-55.

CHEN, Wei-Hsin, KUO, Po-Chih. 2010. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 35. pp. 2580-2586.

CHEN, Wei-Hsin, KUO, Po-Chih. 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* 36(2), pp. 803-811.

CHEN, Wei-Hsin, YE, Song-Ching, SHEEN, Heng-Kuang 2012a. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource Technology*, 118, pp. 195-203.

CHEN, Wei-Hsin, LU, Ke-Miao, TSAI, Chi-Ming, 2012b. An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction. *Applied Energy* 100, pp. 318-325.

CHEN, Dengyu Y. ZHOU, Jianbin B., ZHANG, Qisheng S., ZHU, Xifeng F., LU, Lu. 2014. Upgrading of rice husk by torrefaction and its influence on the fuel properties. *Bioresources* 9, pp. 5893-5905.

CHEN, Dengyu, ZHENG, Zhongcheng, FU, Kexin, ZENG, Ze, WANG, Jiajia, LU, Mengting. 2015. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. In *Fuel* 159,9381, pp. 27-32.

CHENG, Xingxing, HUANG, Zhi, WANG, Zhiqiang, MA, Chunyuan, CHEN, Shouyan. 2019. A novel on-site wheat straw pretreatment method: Enclosed torrefaction. *Bioresource Technology* 281, pp. 48-55.

CHIOU, Bor-Sen, VALENZUELA-MEDINA, Diana, BILBAO-SAINZ, Cristina, KLAMCZYNSKI, A.K., AVENA-BUSTILLOS, R.J., MILCZAREK, R.R., DU, W.X., GLENN, Gregory Melvin, ORTS, William J. 2015. Torrefaction of pomaces and nut shells. *Bioresource Technology* 177, pp. 58-65.

KALIYAN, N., MOREY, R.V. 2010. Densification characteristics of corn cobs. *Fuel Processing Technology* 91(5), pp. 559-565.

KAMBO, Harpreet Singh, MINARET, Jamie, DUTTA, Animesh. 2018. Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? *Waste and Biomass Valorization* 9(7), pp. 1181-1189.

KANNAN, Shrikalaa, GARIEPY, Yvan, RAGHAVAN, G.S. Vijaya. 2017. Optimization and characterization of hydrochar produced from microwave hydrothermal carbonization of fish waste. *Waste Management* 65, pp. 159-168.

KÁRA, Jaroslav, PASTOREK, Zdeněk, PŘIBIL, Evžen. 2007. *Výroba a využití bioplynu v zemědělství*. VÚZT, v.v.i., 117s., ISBN 978-80-86884-28-8.

KEIPI, T., TOLVANEN, H., KOKKO, L., RAIKO, R. 2014. The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples. *Biomass and Bioenergy* 66, pp. 232-239.

KHALID, A., ARSHAD, M., ANJUM, M., MAHMOOD, T., DAWSON, L. 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management* 31(8), pp. 1737-1744.

KHAN, A.A., JONGA, W.D., JANSSENS, P.J., SPLIETHOFF. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology* 90(1), pp. 21-50.

KLEMM, Dieter, FINK, Hans-Peter, HEUBLEIN, Brigitte, BOHN, Andreas. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* 44(22), pp. 3358-93.

KOPETZ, Heinz. 2007. Biomass - a burning issue. Policies needed to spark the biomass heating market. *Refocus* 8(2), pp. 52-54,56-58.

KUMAR, Mathava, OU, Yan-Liang, LIN, Jih-Gaw. 2010. Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio. *Waste Management* 30(4), pp. 602-609.

International Energy Agency. 2012 *Energy Technology Perspectives, Pathways to a Clean Energy System*, Paříž. 700 s, ISBN: 9789264174894.

IOELOVICH, Michael Ya. 2015. Recent findings and the energetic potential of plant biomass as a renewable source of biofuels - A review. *BioResources* 10(1), pp. 1879-1914.

JAKUBES, Jaroslav, BELLINGOVÁ Helena, ŠVÁB, Michal, 2006. *Moderní využití biomasy-technologické a logistické možnosti*. Vydala: Česká energetická agentura v roce 2006, 65 s.

JEVIČ, Petr, HUTLA, Petr, ŠEDIVÁ, Zdeňka. Praha 2008. *Udržitelná výroba a řízení jakosti tuhých paliv na bázi agrárních bioproduktů*. VÚZT, v.v.i., 132 s., ISBN: 978-80-86-884-42-4.

LAM, Su Shiung, LIEW, Rock Keey, LIM, Xinyi, ANI, Farid Nasir, JUSOH, Ahmad. 2016. Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique. *International Biodeterioration & Biodegradation* 113, pp. 325-333.

LAPUERTA, Magín, HERNÁNDEZ, J.J., PAZO, Amparo, LÓPEZ, Julio. 2008. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Processing Technology* 89(9), pp. 828-837.

LARSSON, Sylvia H., RUDOLFSSON, Magnus, NORDAEGER, Martin, OLOFSSON, Ingemar, SAMUELSSON, Robert. 2013. Effects of moisture content, torrefaction temperature, and die temperature in pilot scale pelletizing of torrefied Norway spruce. *Applied Energy* 102, pp. 827-832.

LI, Bin, SMITH, Bronwen G., HOSSAIN, Mohammad Monwar. Extraction of phenolics from citrus peels: I. Solvent extraction method. *Separation and Purification Technology* 48(2), pp. 182-188.

LI, Liang, DIEDERICK, Ryan, FLORA, Joseph F. V., BERGE, Nicole. 2013. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. *Waste Management* 33, pp. 2478-2492.

LIU, Congyun, LU, Dahai, WANG, Youcheng, HUANG, J., WAN, Kai, WANG, Fuhua. 2014. Residue and risk assessment of pyridaben in cabbage. *Food Chemistry* 149, pp. 233-236.

LIBRA, Judy, RO, Kyoung, S., KAMMANN, Claudia, FUNKE, Axel, BERGE, Nicole D., NEUBAUER, York, TITIRICI, Maria-Magdalena, FUHNER, Christoph, BENS, Oliver, KERN, Jurgen, EMMERICH, Karl-Heinz. 2011 Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2011, roč. 2, pp. 89-124.

LOPEZ-VELAZQUEZ, M.A., SANTES, V., BALMASEDA, Jorge, TORRES-GARCIA, E. 2013. Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99, pp. 170-177.

LU, Xiaowei, BERGE, Nicole D. 2014. Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. *Bioresource Technology* 166, pp. 120-131.

LYNAM, Joan, G., CORONELLA, Charles, J., YAN, Wei, REZA, Mohammad, T., VASQUEZ, Victor, R. 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102, pp. 6192-6199.

LYNAM, Joan G., REZA, M. Toufiq, YAN, Wei, VÁSQUEZ, Victor R., CORONELLA, Charles J. 2015. *Biomass Conversion and Biorefinery* 5(2), pp. 73-181.

MALATĚÁK, Jan, BRADNA, Jiří 2017. Heating and emission properties of waste biomass in burner furnace, *Research in Agricultural Engineering* 63(1), pp. 16-22.

MALAŤÁK, Jan, BRADNA, Jiří, VELEBIL, Jan. 2017. The dependence of CO_x and NO_x emission concentrations on the excess air coefficient during combustion of selected agricultural briquetted by-products, *Agronomy Research* 15(Special Issue 1), pp. 1084-1093.

MALAŤÁK, Jan, VACULÍK, Petr, Využití odpadů ze zemědělské činnosti pro výrobu energie – tuhá alternativní paliva, č. 4, *AGRO – ochrana, výživa, odrůdy*, roč. 12, s. 89-91, ISSN 1211-362 X.

MALAŤÁK, Jan, VACULÍK, Petr. *Biomasa pro výrobu energie: vědecká monografie*. Vyd. 1. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2008. 206 s. ISBN 978-80-213-1810-6.

MANTHEY, John A., GROHMANN, Karel G. 2001. Phenols in citrus peel byproducts. Concentrations of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavones in citrus peel molasses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(7), pp. 3268-3273.

MCFALL, Kendall L., FOWLER, Mark E., 2009. Overview of Wheat Classification and Trade, pp. 437-454, CARVER, B.F. *Wheat Science and Trade*. Vydavatel, Wiley-Blackwell, ISBN: 978-081382024-8.

MCKENDRY, Peter. 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 83(1), pp. 47-54.

MEDIC, Dorde, DARR, Matthew John, SHAH, Ajay, POTTER, Benjamin, ZIMMERMAN, J. 2012. *Fuel* 91(1), pp. 147-154.

MENG, Aihong, CHEN, Shen, LONG, Yanqiu, ZHOU, H. ZHANG, Yanguo, LI, Qinghai. 2015. Pyrolysis and gasification of typical components in wastes with macro-TGA. *Waste Management* 46, pp. 247-256.

MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR. Praha 2012. Akční plán pro biomasu v ČR na období 2012 – 2020. 86 s. 97843/2012-MZE-17253.

MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR. Praha 2013. Možnosti energetického využití biomasy, 72 s. ISBN 978-80-7434-122-9.

MIRANDA, M.T., ARRANZ, José Ignacio, ROMÁN, Silvia, MONTERO, I., LÓPEZ, M., CRUZ, José A. 2011. Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets. *Fuel Processing Technology* 92(2), pp. 278-283.

MIRANDA, Rosa, BUSTOS-MARTINEZ, Diana, SOSA BLANCO, Cesar, GUTIERRÉZ VILLARREAL, M. H., RODRIQUEZ CANTÚ, M.E. 2009. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 245-251.

MITTAL, K. M. 1996. *Biogas Systems: Principles and Applications*. New Age International Limited Publishers. 412 s. ISBN 8122409474.

MONLAU, F., BARAKAT, A., TRABLY, E., DUMAS, C., STEYER, J.-P., CARRÉRE, H. 2013. Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: Impact of structural features and pretreatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43(3), pp. 260-322.

MORENO, Diego A., VÍLLORA, Gemma, SORIANO, Teresa, CASTILLA, Nicholas ROMERO, Luis M. 2005. Sulfur, chromium, and selenium accumulated in Chinese cabbage under direct covers. *Journal of Environmental Management* 74(1), pp. 89-96.

MULLIGAN, Cara J., STREZOV, Les, STREZOV, Vladimir. 2010. Thermal decomposition of wheat straw and mallee residue under pyrolysis conditions. *Energy and Fuels* 24(1), pp. 46-52.

MUMME, Jan, ECKERVOGT, Lion, PIELERT, Judith, DIAKITÉ, Mamadou, RUPP, Fabian, KERN, Jürgen. 2011. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresources Technology* 102(19), pp. 9255–9260.

NAUTIYAL, Om, Prakash, SHARMA, Bhavtosh, PANT, Durgesh. 2016. *Energy Resources: Development, Harvesting and Management*. Vydavatel: UTTARAKHAND SCIENCE EDUCATION AND RESEARCH CENTRE (USERC). 194 s. ISBN-978-81-211-0941-3.

NAYERIPOUR, Majid, 2011. *Sustainable Growth and Applications in Renewable Energy Sources*. Vydavatel: InTech. 338 s. ISBN 978-953-307-408-5.

NILNAKARA, Sivarin, CIEWCHAN, Naphaporn, DEVAHASTIN, Sakamon 2009. Production of antioxidant dietary fibre powder from cabbage outer leaves. *Food and Bioproducts Processing* 87(4), pp. 301-307.

OBROUČKA, Karel. Ostrava 2001. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. VŠB TU Ostrava, 143 s., ISBN: 80-248-0009-8.

OHLIGER, Andreas, FÖRSTER, Malte, KNEER, Reinhold. 2013. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability. *Fuel* 104, pp. 607-613.

OLIVEIRA, Ivo, BLÖHSE, Denis, RAMKE, Hans-Günter, 2013, Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology* 142, pp. 138-146.

ORAVOVÁ, Monika, Ostrava 2010. *Obnovitelné zdroje energie*. Vydala: Moravskoslezská vědecká knihovna v Ostravě. 24 s. ISBN 978-80-7054-125-8.

OREOPOULOU, Vasso, RUSS, Winfried. 2007. *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. Vydavatel: Springer Science & Business Media. 315 s. ISBN 978-0-387-35766-9.

OWUSU, Phebe Asantewaa, ASUMADU-SARKODIE, Samuel. 2016. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* 3(1), 1167990.

PALA, Mehmet, KANTARLI, Ismail Cem, BUYUKISIK, Hasan Baha, YANIC, Jale. 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology* 161, pp. 255-262.

PATHAK, Pranav D., MANDAVGANE, Sachin A., KULKARNI, Bhaskar Dattatraya. 2017. Fruit peel waste: Characterization and its potential uses. *Current Science* 113(3), pp. 444-454.

- PENTANANUNT, Ranu, RAHMAN, A. N. M. Mizanur, BHATTACHARYA, Sribas Chandra. 1990. Upgrading of biomass by means of torrefaction. *Energy* 15(12), pp. 1175-1179.
- PING, Lan, BROSSE, Nicolas, SANNIGRAHI, Poulomi, RAGAUSKAS, Arthur. 2011. Evaluation of grape stalks as a bioresource. *Industrial Crops and Products* 33(1), pp. 200-204.
- PLÍVA, Petr, BANOUT, Jan, HABART, Jan, JELÍNEK, Antonín, KOLLÁROVÁ, Maria, ROY, Amitava, TOMANOVÁ, Dana. 2006. *Zakládání, průběh a řízení kompostovacího procesu*. 65 s. Vydal Výzkumný ústav zemědělské techniky, Praha. ISBN 80-86884-11-2.
- PRINS, Mark J., PTASINSKI, Krzysztof J., JANSSEN, Frans J.J.G. 2006. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77(1), pp. 35-40.
- PUJOL, David, LIU, Chang, FIOL, Núria, OLIVELLA, Maria Àngels, GOMINHO, J., VILLAESCUSA, Isabel, PEREIRA, Helena. 2013. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. *Industrial Crops and Products* 50, pp. 494-500.
- QUIAN, Eika Weihua. 2013. *Pretreatment and Saccharification of Lignocellulosic Biomass*. pp. 181-204. Vydavatel Elsevier Inc. ISBN: 978-012404609-2.
- RANZI, Eliseo, CUOCI, Alberto, FARAVELLI, Tiziano, FRASSOLDATI, Alessio, MIGLIAVACCA, Gabriele., PIERUCCI, Sauro, SOMMARIVA, Samuele. 2008. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy and Fuels* 22, pp. 4292-4300.
- REZA, M. Toufiq, YAN, Wei, UDDIN, M. Helal, LYNAM, Joan G., HOEKMAN, S. Kent, CORONELLA, Charles J., VÁSQUEZ, Victor R. 2013. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology* 139, pp. 161-169.
- RIAZI, Fatemeh, ZEYNALI, Fariba, HOSEINI, Ebrahim, BEHMADI, H., SAVADKOOHI, Sobhan. 2016. Oxidation phenomena and color properties of grape pomace on nitrite-reduced meat emulsion systems. *Meat Science* 121, pp. 350-358.
- ROMÁN, Silvia, LIBRA, Judy, BERGE, Nicole, SABIO, Eduardo, RO, Kyoung, LI, Liang, LEDESMA, Beatriz, ÁLVAREZ, Andrés, BAE, Sunny. 2018. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications. *Energies* 11(1), pp. 216-221.
- ROSILLO-CALLE, Frank. 2016. A review of biomass energy - shortcomings and concerns. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 91(7), pp. 1933-1945.
- ROY, Amitava, PLÍVA, Petr, LAURIK, Stanislav. 2011. Měření teploty kompostu – primárního indikátoru průběhu kompostovacího procesu. *Agritech science* 11', ISSN 1802-8942.
- RUDOLFFSON, M., BORÉN, E., POMMER, L., NORDIN, A., LESTANDER, T.A. 2012. Combined effects of torrefaction and pelletization parameters on the quality of pellets produced from torrefied biomass. *Applied Energy* 191, pp. 414-424.

- SAIDUR, Rahman, ABDELAZIZ, E.A., DEMIRBAS, Ayhan., HOSSAIN, Mohammad A. MEKHILEF, S. 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(5), pp. 2262-2289.
- SAMI, Muhammad, ANNAMALAI, Kalyan, WOOLDRIDGE, Margaret S. 2001. Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science* 27(2), pp. 171-214.
- SATPATHY, Sangram Kishor, TABIL, Lope G., MEDA, Venkatesh, MAIK, Satyanarayan, PRASAD, Rajendra. 2014. Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating. *Fuel* 124, pp. 269-278.
- SCOMA, Alberto, REBECCHI, Stefano, BERTIN, Lorenzo, FAVA, Fabio. 2014. High impact biowastes from South European agro-industries as feedstock for second-generation biorefineries. *Critical Reviews in Biotechnology* 36(1), pp. 175-189.
- SHELLER, Henrik, Vibe, ULVSKOV, Peter. 2010. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* 61. pp. 263-289.
- SHARMA, Sumit, MEENA, Rajendra, SHARMA, Amit, PAWAN Goyal, PAVAN, kumar. 2014. Biomass Conversion Technologies for Renewable Energy and Fuels: A Review Note. *Journal of Mechanical and Civil Engineering* 11(2), pp. 28-35.
- SLADE, Raphael, BAUEN, Ausilio W., GROSS, Robert J.K. 2014. Global bioenergy resources. *Nature Climate Change* 4(2), pp. 99-105.
- SMEETS, Edward M.W., FAAIJ, André P.C. 2007. Bioenergy potentials from forestry in 2050: An assessment of the drivers that determine the potentials. *Climatic Change* 81(3-4), pp. 353-390.
- SPIGNO, Giorgia, PIZZORNO, Tiziana, DE FAVERI, Dante Marco. 2008. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. *Bioresource Technology* 99(10), pp. 4329-4337.
- SRDEČNÝ, Karel, KNÁPEK, Jaroslav, TRUXA, Jan, BERANOVSKÝ, Jiří, KAŠPAROVÁ, Monika. 2009. *Obnovitelné zdroje energie – Ekonomika a možnosti podpory*. Vydalo. Ministerstvo životního prostředí ČR. 24 s. ISBN: 978-80-7212-519-7.
- STELTE, Wolfgang, CLEMONS, C., HOLM, J.K., SANADI, A.R., AHRENFELDT, J. SHANG, L., HENRIKSEN, U.B. 2011. Pelletizing properties of torrefied spruce. *Biomass and Bioenergy* 35(11), pp. 4690-4698.
- STELTE, Wolfgang, NIELSEN, Niels Peter K., HANSEN, Hans Ove, DAHL, J., SHANG, Lei, SANADI, Anand Ramesh. 2013. Pelletizing properties of torrefied wheat straw. *Biomass and Bioenergy* 49, pp. 214-221.
- SULTANA, Arifa, KUMAR, Amit. 2011. Optimal configuration and combination of multiple lignocellulosic biomass feedstocks delivery to a biorefinery. *Bioresource Technology* 102(21), pp. 9947-9956.

SUN, Ye, CHEN, Jiayang. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83(1), pp. 1-11.

SZYSZLAK-BARGLOWICZ, Joanna, ZAJAC, Grzegorz, PIEKARSKI, W. 2012. Energy biomass characteristics of chosen plants. *International Agrophysics* 26(2), pp. 175-179.

ŠAMEC, Dunja, PILJAC-ŽEGARAC, Jasenka, BOGOVIĆ, Mara, HABJANIČ, Ksenija, GRŮZ, Jiří. 2011. Antioxidant potency of white (*Brassica oleracea* L. var. *capitata*) and Chinese (*Brassica rapa* L. var. *pekinensis* (Lour.)) cabbage: The influence of development stage, cultivar choice and seed selection. *Scientia Horticulturae* 128(2), pp. 78-83.

ŠAMEC, Dunja, PAVLOVIĆ, Iva, SALOPEK-SONDI, Branka. 2017. White cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *alba*): botanical, phytochemical and pharmacological overview. *Phytochemistry Reviews* 16(1), pp. 117-135.

TAMELOVÁ, Barbora, MALAŤÁK, Jan, VELEBIL, Jan. 2018. Energy valorisation of citrus peel waste by torrefaction treatment. *Agronomy Research* 16(1), pp. 276-285.

TING, S.V., DESZYCK, E.J. 1961. The carbohydrates in the peel of oranges and grapefruit. *Food Science* 26, pp. 146-152.

TRNOBRANSKÝ, Karel. 1996. Energetické využití dřevních odpadů spalováním a zplyňováním. *Topenářství a instalace č. 2*, 51 s.

TUOMELA, Marja, VIKMAN, M., HATAKKA, Annele, ITAVAARA, M., 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment. *Bioresource Technology* 72(2), pp. 169-183.

UNPINIT, T., POBLARP, T., SAILOON, N., WONGWICHA, P., THABUOT, M., 2015. Fuel properties of bio-pellets produced from selected materials under various compacting pressure. *Energy Procedia* 79, pp. 657–662.

VAN DER STELT, M.J.C., GERHAUSER, H., KIEL, J.H.A., PTASINSKI, Krzysztof. 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels. *Biomass and Bioenergy* 35(9), pp. 3748-3762.

VASSILEV, S.V., VASSILEVA, C.G., VASSILEV, V.S. 2015. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, *Fuel* 158, pp. 330-350.

VEK, V., OVEN, P., POLJANŠEK, I. 2016. Review on lipophilic and hydrophilic extractives in tissues of common beech. *Drvna Industrija* 67(1), pp. 85-96.

VOLPE, Maurizio, PANNO, Domenico, VOLPE, Roberto, MESSINEO, Antonio, 2015. Upgrade of citrus waste as a biofuel via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115, pp. 66-76.

VOLPE, Roberto, MENENDEZ, José Miguel Bermudez, REINA, Tomas Ramirez, MESSINEO, Antonio, MILLAN, Marcos. 2017, Evolution of chars during slow pyrolysis of citrus waste, *Fuel Processing Technology* 158, pp 255-263.

WANG, Xiaohong Hua, WU, Jing, CHEN, Yingquan, PATTIYA, Adisak, YANG, Haiping, CHEN, Hanping. 2018. Comparative study of wet and dry torrefaction of corn stalk and the effect on biomass pyrolysis polygeneration. *Bioresource Technology* 258, pp. 88-97.

WARD, Alastair James, HOBBS, Phil J., HOLLIMAN, Peter J., JONES, Davey Leonard. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99(17), pp. 7928-7940.

WERNER, Kajsa, POMMER, Linda, BROSTRÖM, Markus. 2014. Thermal decomposition of hemicelluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110 (1), pp 130-137.

WILK, Małgorzata, MAGDZIARZ, Aneta, JAYARAMAN, Kandasamy, SZYMAŃSKA-CHARGOT, Monika, GÖKALP, Iskender. 2019. Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass. A comparative study. *Biomass and Bioenergy* 120, pp. 166-175.

WILKINS, Mark R., WIDMER, Wilbur W., GROHMANN, Karel, CAMERON, Randall. 2007a. Hydrolysis of grapefruit peel waste with cellulase and pectinase enzymes. *Bioresource Technology* 98(8), pp. 1596-1601.

WILKINS, Mark R., SURYAWATI, Lilis, MANESS, Niels O, CHRZ, Donna R. 2007b. Ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* and *Kluyveromyces marxianus* in the presence of orange-peel oil. *World Journal Microbiology Biotechnology* 23 (8), pp. 1161-1168.

YAN, Wei, ACHARJEE, Tapas C., CORONELLA, Charles J., VÁSQUEZ, Victor R. 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental progress & Sustainable energy* 28(3), pp. 435-440.

YU, Jianmei, AHMEDNA, Mohamed A. 2013. Functional components of grape pomace: Their composition, biological properties and potential applications. *International Journal of Food Science & Technology*, 48, pp. 221-237.

ZÁRYBNICKÁ, Michaela. 2015. *Biomasa: Obnovitelný zdroj energie. Výukový materiál.* Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni: Katedra energetických strojů a zařízení.

ZHANG, Linghong, XU, Charles (Chunbao), CHAMPAGNE, Pascale. 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management* 51(5), pp. 969-982.

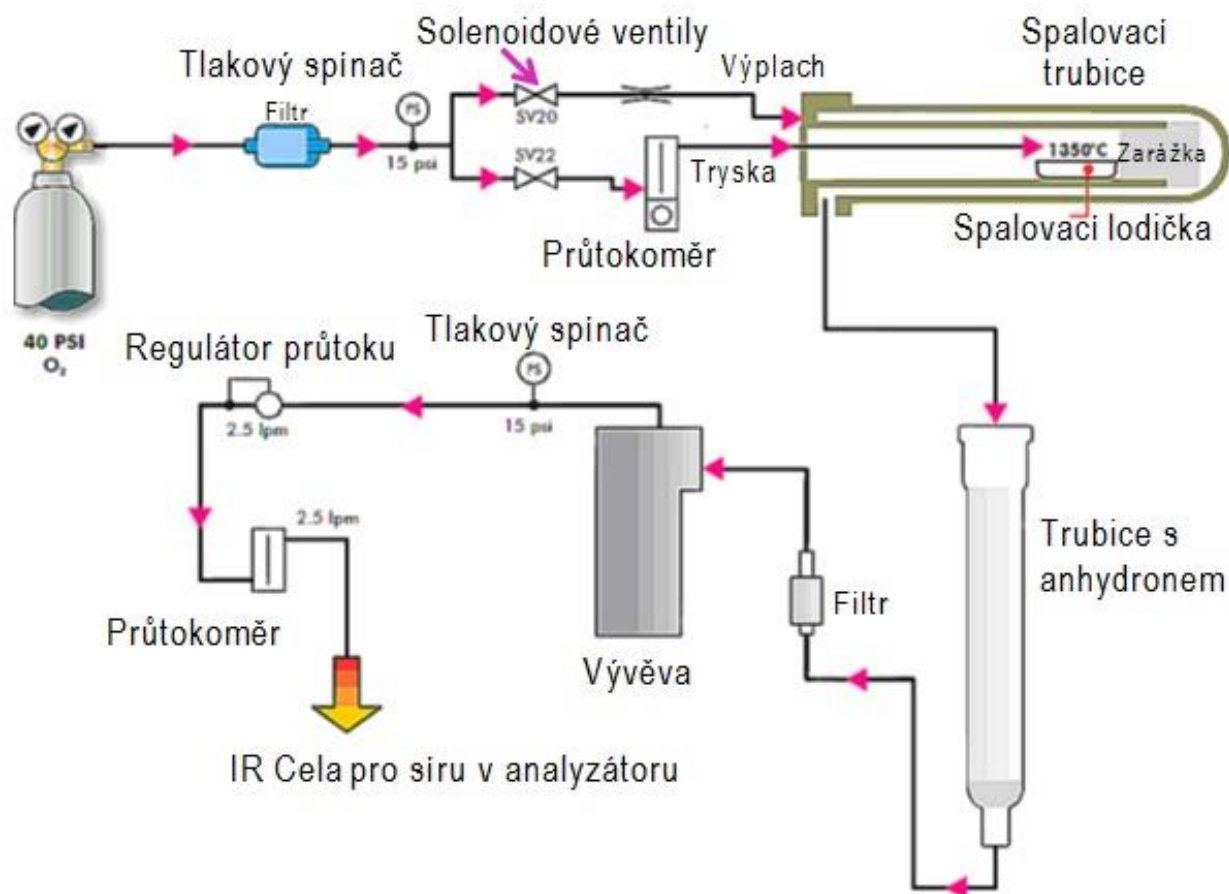
ZHANG, Bide, HEIDARI, Mohammad, REGMI, Bharat, SALAUDEEN, Shakirudeen, ARKU, Precious, THIMMANNAGARI, Mahendra, DUTTA, Animesh. 2018. Hydrothermal Carbonization of Fruit Wastes: A Promising Technique for Generating Hydrochar. *Energies* 11(8), pp. 2022-2026.

ZHENG, Anqing, ZHAO, Zengli, CHANG, Sheng, HUANG, Zhen, ZHAO, Kun, WEI, Guogiang, HE, Fang, LI, Hibin. 2015. Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource Technology* 176, pp. 15-22.

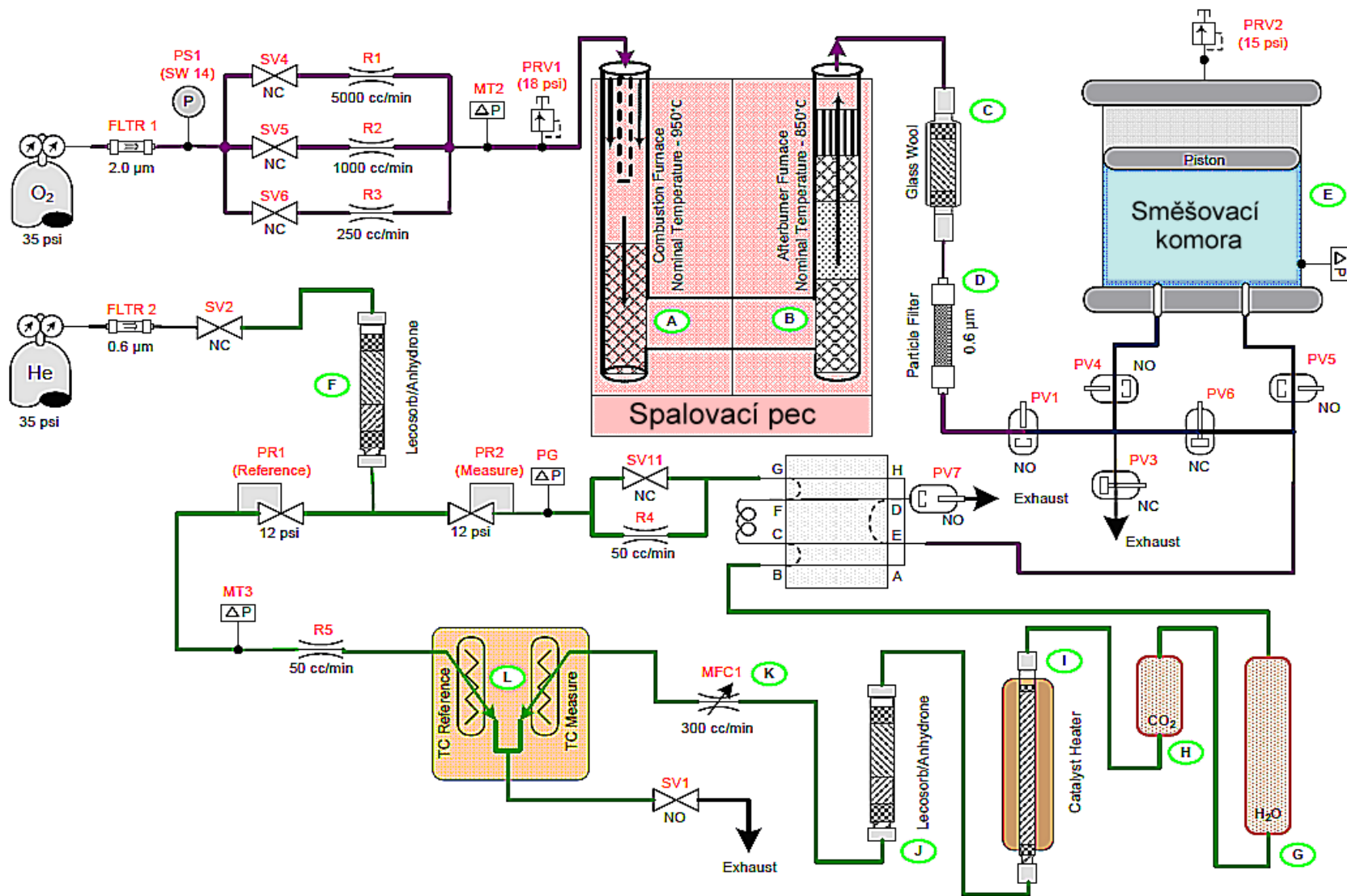
ZHOU, Hui, LONG, YanQiu, MENG, AiHong, LI, QingHai, ZHANG, YanGuo. 2015. Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during co-pyrolysis. *Waste Management* 38(1), pp. 194-200.

8 Přílohy

8.1 Příloha A: Schéma průtoku plynů analyzátorů



Obrázek 40. Schéma průtoku plynů přídatného modulu pro síru analyzátoru LECO CHN628



Obrázek 41. Schéma průtoku plynů analyzátoru LECO CHN628

8.2 Příloha B: Foto



Obrázek 42. Matolina z bílých hroznů odrůdy Ryzlink Vlašský ihned po vylisování (foto autorka)



Obrázek 43. Matolina z modrých hroznů odrůdy Modrý Portugal ihned po vylisování (foto autorka)



Obrázek 44. Třapiny z hroznů bílé odrůdy Ryzlink Vlašský (foto autorka)



Obrázek 45. Odběr třapin z hroznů bílé odrůdy Ryzlink Vlašský (foto autorka)



Obrázek 46. Výsledný biouhel čerstvého odpadu bílého hlávkového zelí po hydrotermální karbonizaci při teplotě procesu 180 °C, době procesu 30 minut (průměr tácku 10 cm) (foto autorka)



Obrázek 47. Výsledný biouhel čerstvého odpadu bílého hlávkového zelí po hydrotermální karbonizaci při teplotě procesu 225 °C, době procesu 30 minut (průměr tácku 10 cm) (foto autorka)